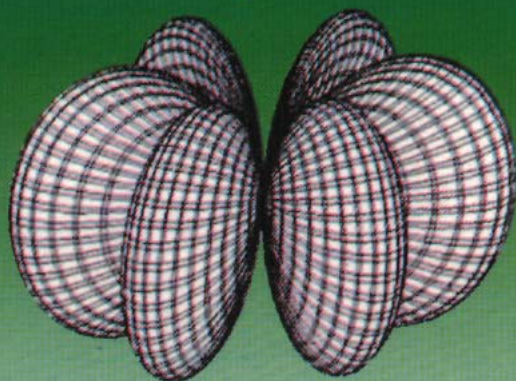


ПОПЛАВКО Ю. М., ПЕРЕВЕРЗЄВА Л. П.,  
ВОРОНОВ С. О., ЯКИМЕНКО Ю. І.

# Фізичне матеріалознавство



## ЧАСТИНА 2 Діелектрики

НТУУ "КПІ"  
Київ - 2007

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева,  
С. О. Воронов, Ю. І. Якименко

# **Фізичне матеріалознавство**

Частина 2

## **Діелектрики**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів*

Київ  
НТУУ «КПІ»  
2007

УДК 539.2.  
620.9  
ББК 22.37я73  
Ф50

*Гриф надано Міністерством освіти і науки України  
(Лист № 1-4/18-Г-1387 від 25.12.2006 р.)*

Рецензенти:

*Ф. Ф. Сизов*, чл.-кор. НАН України,  
Інститут фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова  
*В. В. Обуховський*, д-р фіз.-мат. наук, проф.,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Поплавко Ю. М.**  
Фізичне матеріалознавство: Навч. посіб. /  
Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. А. Воронов,  
Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – Ч. 2: Діелектрики. –  
392 с.

**ISBN 978-966-622-256-8**

Розглянуто основні властивості активних діелектриків – сегнетоелектриків, піроелектриків, п'єзоелектриків та НВЧ діелектриків. Проаналізовано сучасні уявлення про структуру розглянутих речовин. Подано відомості про вплив структури на властивості у сучасному і перспективному застосуванні цих матеріалів. Ураховано багаторічний досвід викладацької діяльності авторів з цього курсу, а також використано численні оригінальні публікації в області п'єзоелектриків, піро-електриків, сегнетоелектриків та НВЧ діелектриків.

Для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Може бути використаний аспірантами, інженерами та науковими співробітниками, що спеціалізуються в галузі матеріалознавства.

**УДК 539.2  
620.9  
ББК 22.37я73**

ISBN 978- 966-622-256-8

© Ю. М. Поплавко,  
Л. П. Переверзева,  
С. А. Воронов,  
Ю. І. Якименко, 2007

## Передмова

У галузі фізичного матеріалознавства останнім часом відзначається підвищений інтерес до *сегнетоелектриків*, *піроелектриків* і *п'єзоелектриків* через їх нові галузі застосування в приладобудуванні й електроніці, а також унаслідок прогресивного розвитку сучасних мікро- й наноелектронних технологій. Важливу роль ці матеріали відіграють в мініатюризації телекомунікаційної та надвисокочастотної (НВЧ) апаратури. Такі матеріали електронної техніки в зарубіжній літературі називають *smart materials*, а у вітчизняній **активними діелектриками**. Ці матеріали особливо актуальні як для сучасного, так і для майбутнього приладобудування, що ґрунтується на *мікромеханіці* (*micromachining*). Під мікромеханікою розуміють застосування мікроелектронних *групових* технологій для всіх галузей техніки. За технологічними заходами й устаткуванням сучасна мікромеханіка органічно пов'язана з мікроелектронікою й наноелектронікою.

Серед сучасних застосувань активних діелектриків слід виокремити три особливо актуальні напрями:

- 1) тонкі сегнетоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками;
- 2) мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актуатори;
- 3) надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків.

Застосовувати **плівки** (п'єзо-, піро- і сегнетоелектричні, епітаксialьні й полікристалічні, полімерні та ін.) почали надзвичайно інтенсивно відтоді, як стало можливо з'єднувати ці активні діелектрики в одну монолітну структуру з напівпровідниковим процесором. Застосування **інтегрованих** сегнетонапівпровідникових пристроїв – дійсно новий напрям у мікроелектроніці. У таких системах активні діелектрики – це багатofункціональні елементи, що забезпечують істотне розширення можливостей мікроелектронних процесорів, у той час, як з'єднані з ними напівпровідникові мікросхеми забезпечують у цих інтегрованих структурах високу щільність елементів, а також функції підсилення, генерації та логіки.

Отже, у нових пристроях використано унікальні властивості як активних діелектричних плівок, так і мікроелектронних інтегральних схем. Про підвищене зацікавлення до інтегрованих пристроїв свідчать відкриття нових спеціалізованих наукових журналів, наприклад, *«Integrated ferroelectrics»* у США, а також організація щорічних спеціальних міжнародних конференцій (у 2006 р. проведено вже XII Міжнародну конференцію *«Integrated ferroelectrics»*).

Технологія **мікросистем** – галузь мікромеханіки, яка швидко розвивається. Це не тільки мікроелектронні прилади нового типу, але й

нові «механічні» структури, тобто нова галузь приладобудування і машинобудування. За мікромініатюрними розмірами і точністю виготовлення ці структури набагато перевищують досягнення машинобудування (*fine mechanics*), традиційне для застосовуваних технологій.

Мікросистема являє собою мініатюрну комбіновану (електронну, механічну, оптичну й ін.) систему, здатну одержувати й обробляти дані, на підставі яких можна реалізовувати ряд виконавчих функцій. Інакше кажучи, мікросистема має містити сенсори й актюатори, з'єднані інформаційною (мікропроцесорною, «інтелектуальною») системою. У результаті мікромініатюризації мікросистеми *набувають нової якості* і знаходять нові галузі застосування як у промисловості, так і в наукових дослідженнях.

Мікромеханіка забезпечує такі самі технологічні переваги, що й мікроелектроніка в електроніці, а саме: мікромініатюризацію та групову технологію. Її почали використовувати багато років тому для виготовлення мініатюрних резонаторів із кристалів *п'єзокварцу*. Такі резонатори застосовують для частотної стабілізації в багатьох мікроелектронних пристроях (наприклад, у кварцових годинниках). Наступним важливим кроком стало застосування мікромеханіки – в *сіліцієвих структурах*, що завоювали нині світовий ринок мікроелектронних сенсорів (ними вимірюють тиск, температуру, швидкість газових потоків і т. ін.). Тепер відбувається перехід від мікромеханіки до мікросистемотехніки.

Очевидно, що найважливіші елементи мікросистем – це *сенсори й актюатори*. Вони використовують фізичні ефекти у твердих тілах (напівпровідниках і діелектриках). Слід відзначити, по-перше, тенденцію переходу від застосування напівпровідникових сенсорів до діелектричних, котрі мають істотно менший шумовий фактор. По-друге, для робочих тіл, використовуваних у мікросистемах, дуже важливою стає здатність *поєднувати функції сенсора й актюатора*. Саме до таких матеріалів і належать п'єзоелектрики, розглядові фізичних властивостей яких і присвячено цей навчальний посібник.

Як відомо, у сенсорах використовують зміни певних параметрів твердих тіл, зумовлені зовнішніми впливами. У *напівпровідникових* сенсорах температури  $T$  або тиску  $p$  використовують зміну електричної *провідності*  $\sigma$ . Змінні  $\delta p$  або  $\delta T$  визначають за допомогою *п'єзорезистивного* ефекту  $\delta\sigma(\delta p)$  або ефекту інфрачервоної фотопровідності  $\delta\sigma(\delta T)$ . При цьому, однак, шуми сенсора визначаються «дробовим» ефектом носіїв заряду (електронів). Тому *діелектричні* сенсори майже не електропровідні (бо використовують зміну електричної поляризації  $\delta P$ ), мають набагато нижчі шуми. Наприклад, зміна температури у *піроелектриках* й *сегне-*

тоелектриках зумовлює зміну *спонтанної поляризації*  $\delta P = \gamma \delta T$  (де  $\gamma$  – піроелектричний коефіцієнт). У разі зміни тиску ( $p$ ) або за інших впливів (механічного напруження  $X$ ) *п'єзоелектрики* дозволяють одержувати електричні сигнали завдяки об'ємному п'єзо ефекту  $\delta P = e \delta r$  чи використання інших механізмів прямого п'єзо ефекту:  $P = eX$  (де  $e$  – п'єзо ефектичний коефіцієнт).

Для зниження в сенсорах шумового фактора (що сприяє істотному підвищенню чутливості) очікується широке використання нових матеріалів. Це передусім *широкозонні напівпровідники* типу  $A^{III}B^V$  і  $A^{II}B^{VI}$  (наприклад, GaAs і Zn). Вони одночасно являють собою п'єзоелектрики ( $A^{III}B^V$ ) або піроелектрики ( $A^{II}B^{VI}$ ). Очікується також більш широке застосування в сенсорах сегнето- і піроелектричних плівок й п'єзополімерів. Ці матеріали належать до *активних діелектриків*, що можуть бути інтегровані з напівпровідниковим чипом.

Як в активних діелектричних структурах на тонких плівках, інтегрованих з напівпровідниками, так і в мікросистемотехніці п'єзоелектрики відіграють найважливішу роль, оскільки вони одночасно і сенсорні, і актуаторні матеріали. У зв'язку з цим у сучасних навчальних курсах «*Фізичне матеріалознавство*» і «*Фізика твердого тіла*» властивостям п'єзоелектриків й піроелектриків, а також можливостям їх сучасного й перспективного застосування в мікроелектроніці та мікросистемотехніці потрібно приділяти належну увагу.

Для інженерів-фізиків важливо мати чітке уявлення про природу діелектричної проникності, електроперенесення зарядів і механізми втрат, а також про особливі властивості нецентросиметричних діелектриків та їх здатність перетворювати теплові, механічні, оптичні й інші впливи в електричні сигнали.

Навчальний посібник дасть змогу майбутньому інженеру-фізику ознайомитися з природою основних фізичних ефектів у діелектриках, а також з параметрами конкретних діелектричних матеріалів, на яких ґрунтується сучасна електроніка та приладобудування. У навчальному посібнику використано науковий внесок авторів у цю галузь, а також сучасну наукову літературу, здебільшого зарубіжні (англомовними) джерела.

## Вступ

Активні діелектрики можна визначити як матеріальні середовища, що дозволяють безпосередньо перетворювати енергію та інформацію. Так, п'єзоелектрик перетворює електричну енергію в механічну (і навпаки). Піроелектрик – це теплоелектричний (і відповідно електротепловий) перетворювач енергії. Магнітну енергію в деяких матеріалах також можна обернено перетворювати в механічну й теплову енергії. Нелінійні магнітні й діелектричні пристрої дозволяють перетворювати частоту сигналу, виконувати модуляцію і детектування – перетворювати інформацію.

Ці перетворювальні функції зумовлено фізичною структурою і хімічним складом деяких матеріалів, здебільшого діелектриків. Класифікацію основних фізичних ефектів, що можуть виявлятися в різних діелектриках, наведено в таблиці. Для систематизації і наочності використано метод аналізу «вплив–відгук».

*Вплив* на матеріал реалізується ззовні прикладанням різних полів – електромагнітних, механічних і теплових. Для діелектриків це насамперед вплив на них електричним полем (як відомо, електричне поле металів і напівпровідників екранується вільними носіями заряду і майже дорівнює нулеві). У разі впливу на діелектрики інших полів (механічного, теплового, магнітного), а також дії різних випромінювань (світла, радіоактивності, швидких елементарних частинок й ін.) насамперед змінюються *електричні* властивості діелектриків.

Багато явищ, що становлять значний інтерес як для фізики, так і для технічного застосування діелектриків (особливо в електроніці та приладобудуванні), виникають у разі *спільного впливу* на речовину декількох чинників, наприклад, світла й електричного поля, світла і механічної напруги і т. ін.

Очевидно, що впливами є *векторні поля* – електричне, магнітне, температурне, високочастотне електромагнітне (світло), а також *тензорні поля*, наприклад, поле механічного напруження. «Тривіальними» або звичайними можна назвати ті відгуки-ефекти, за яких природа відгуку відповідає природі впливу, наприклад, *електричне* поле зумовлює *електричний* струм (або нагромадження зарядів), що описується відповідно такими параметрами, як провідність і діелектрична проникність (у верхньому квадраті по діагоналі таблиці).

Під *відгуком* матеріалу розуміють індуковані в ньому фізичні явища. Це може бути не тільки електричний струм або напруга (створена зарядами на поверхні діелектрика), але і його намагнічення, деформація, зміна температури речовини й ін.

Таблиця 1.1.

Основні ефекти в активних (*smart*) матеріалах  
за системою «вплив – матеріал – відгук»

Вплив	Відгук				
	Діелектричний	Магнітний	Механічний	Тепловий	Зміна оптичних властивостей
Електричне поле	Поляризація, електричний струм	Електромагнітний ефект	Обернений п'єзоєфект	Електрокалоричний ефект	Електрооптичний ефект
Магнітне поле	Магнітоелектричний ефект	Намагнічення	Магнітострикція	Магнітокалоричний ефект	Магнітооптичний ефект
Механічне напруження	Прямий п'єзоєфект	П'єзомагнітний ефект	Деформація	Пружно-тепловий ефект	Фотопружний ефект
Зміна теплоти	Піроелектричний ефект	Термомагнітний ефект	Термічне розширення	Теплоємність	Термооптичний ефект
Світло	Фотовольтаїчний ефект	Фотوماгнітний ефект	Фотострикція	Поглинання світла	Заломлення й відбиття світла

Інші «тривіальні» параметри розміщено на головній діагоналі наведеної таблиці-матриці. Ці «тривіальні» ефекти трапляються не тільки в активних діелектриках, але й у будь-яких діелектричних матеріалах. Матеріали, для яких характерні тільки «тривіальні» ефекти, можна назвати «звичайними»; вони відіграють у техніці важливу і цілком визначену роль.

Особливий інтерес становлять ті матеріали, у яких можливі «перехресні», недиагональні ефекти. Інколи ці ефекти виявляються настільки сильно, що дозволяють вважати відповідні матеріали активними (їх в англійській літературі називають «*смартами*»). Це піроелектрики і п'єзоелектрики та відповідні їм магнітні й оптичні аналоги. Зазвичай перехресні електричні й оптичні ефекти найсильніше виявляються в сегнетоелектриках.

Магнітне поле, як буде показано далі, здебільшого не змінює істотно властивостей діелектриків, що переважно є діаманетиками або парамагнетиками. Магнітні впливи на діелектрик використовують головним



чином у магнітній спектроскопії, яка дозволяє досліджувати мікроструктуру дефектів і критичні явища в околі фазових переходів (ФП) у діелектриках. Найважливіші зі спектроскопічних методів дослідження діелектриків – електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) і ядерний магнітний резонанс (ЯМР).

Різні магнітоелектричні явища (магнітострикція, п'єзомагнітний ефект) істотно виявляються лише в діелектриках з феро- й парамагнітними властивостями, так, як і магнітокалоричний ефект, який у деяких парамагнетиках настільки значний, що його застосовують у кріогенній техніці для одержання наднизьких температур.

Діелектричні й магнітні властивості речовин досить незалежні. Виняток становлять сегнетомагнетики, у яких магнітна (спінова) підсистема сильно зв'язана зі спонтанно поляризованою кристалічною ґраткою (фононною підсистемою). У цих речовинах можуть помітно виявлятися різні магнітоелектричні ефекти. Наприклад, магнітне поле може зміщувати сегнетоелектричну точку Кюрі і впливати на діелектричну сприйнятливість, а електричне поле керувати частотою і силою феромагнітного резонансу. Ці ефекти поки що використовують лише в лабораторних дослідженнях.

Наведена таблиця до певної міри являє собою план вивчення властивостей активних діелектриків у цьому навчальному посібнику.

Ще два сторіччя тому було відомо, що для передачі електричного струму від джерела до приймача потрібен не тільки електропровідний матеріал (метал), але й неодмінно непровідний матеріал–ізолятор. Понад сто років тому були сформульовані закономірності поширення електромагнітного поля (рівняння Максвелла і Лоренца), згідно з якими електромагнітна енергія фактично поширюється не по провіднику, а по простору навколо нього – діелектрику або вакууму. Провідники (металеві проводи або хвилеводи) тільки задають напрям поширення енергії.

Очевидно, що звичайні діелектрики-ізолятори відіграють важливу роль в електротехніці й електроніці. Варто зазначити, що поняття «діелектрик» ширше від поняття «ізолятор», оскільки *активний* діелектрик може служити активним перетворювачем енергії й інформації (п'єзо- й піроелектрики). Діелектрик здатний також до перетворення світлової енергії в електричну. У сильних електричних полях деякі діелектрики виявляють електричну нелінійність (перетворення частоти) і здатні до довгострокової електричної реєстрації сигналу (пам'яті).

# 1. Визначальні особливості діелектриків

У межах *макроскопічної* теорії, у якій діелектрик розглядається як суцільне середовище, особливі електричні властивості діелектриків (високий електричний опір і здатність до поляризації), що відрізняють їх від металів, зумовлені тим, що в металах концентрація *вільних* електронів ( $n_e \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) майже така сама, як і концентрація атомів. Навпаки, у діелектриках вільних електронів надзвичайно мало (за кімнатної температури  $n_e \approx 10^8 - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), тому вони не перешкоджають проникненню в діелектрик електричного поля, що спричиняє поляризацію. У металах, як відомо, електричне поле дорівнює нулю.

Із погляду *мікроскопічної* теорії твердих тіл таку різницю концентрацій вільних електронів у діелектриках і металах спричинено різною природою їх хімічних зв'язків (рис. 1.1). Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою електричної взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують сили притягання, а на малій відстані – різко зростає відштовхування між частинками. Баланс між далекодіючим притяганням та короткодіючим відштовхуванням зумовлює основні властивості твердих речовин.

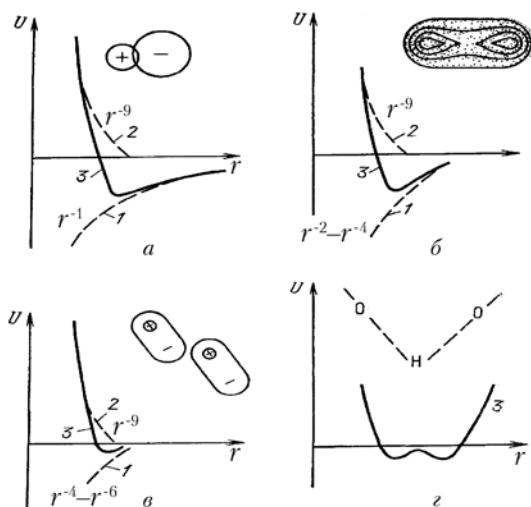


Рис. 1.1. Залежність від відстані між частинками  $r$  енергії притягання (1), енергії відштовхування (2) та сумарної енергії взаємодії. Для частинок діелектричних кристалів різного типу: *a* – іонний зв'язок; *б* – ковалентний зв'язок атомів; *в* – молекулярний (квадрупольний) зв'язок; *г* – водневий зв'язок

Відштовхування частинок, що зближаються, спричиняється перекриттям їхніх електронних оболонок. При цьому важливо зазначити, що енергія відштовхування досить швидко спадає зі зменшенням відстані  $r$  між сусідніми атомами або іонами:  $U_{\text{відш}} \approx r^{-8} - r^{-11}$ . Ця обставина жорстко перешкоджає зближенню атомів та іонів за певної відстані між ними.

Притягання – більш далекодіюча сила: в іонних кристалах енергія притягання пропорційна  $r^{-1}$ , у ковалентних кристалах притягання атомів спадає зі зменшенням відстані більш різко ( $r^{-2} - r^{-4}$ ), а в молекулярних кристалах енергія притягання змінюється як  $r^{-4} - r^{-6}$ , але, природно, повільніше ніж енергія відштовхування.

У той час, як для провідників характерний *металевий* зв'язок, що ґрунтується на спільності валентних електронів у речовині, у діелектриках можливі різні види зв'язків (іонний, ковалентний, молекулярний і вторинний (дисперсійний)), зумовлені зв'язаними станами електронів. У результаті електричне поле, прикладене ззовні до діелектрика, майже не спричиняє у ньому електроперенесення вільних електронів – *електропровідність*, але зміщує зв'язані електрони тобто викликає *електронну поляризацію*. В індукованій зовнішнім електричним полем поляризації беруть участь майже *всі* складові частинки діелектрика, що змінюють своє взаємне розміщення, тоді як далеко не всі заряджені частинки, виявившись відносно вільними, переносять через діелектрик електричні заряди і зумовлюють його електропровідність.

У разі впливу на діелектрик електричного, магнітного або механічного полів, а також зі зміною температури чи освітленості діелектриків, у них виникають різноманітні фізичні явища. Більшість з цих явищ спричинено електричною поляризацією, і тому вони характерні тільки для діелектриків (див. розд. 3). Водночас деякі фізичні явища (наприклад, електропровідність) спостерігаються також у напівпровідниках і металах. Тому варто розглянути принципові відмінності між цими класами речовин.

Діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями. Зупинимось спочатку на електричних властивостях. Температурний хід *провідності*  $\sigma$  діелектриків і металів показано на рис. 1.2. Ці залежності протилежні: у той час, як у діелектриках величина  $\sigma$  збільшується з підвищенням температури за експонентним законом (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах  $\sigma$  змінюється приблизно як  $T^{-1}$  через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Тому за низьких температур провідність металів різко зростає,

прямуючи у випадку надпровідності до нескінченності. У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення  $\sigma$  наближається до нуля, оскільки за час, коли не відбувається теплового руху і немає радіаційних впливів, вільні носії заряду не генеруються.

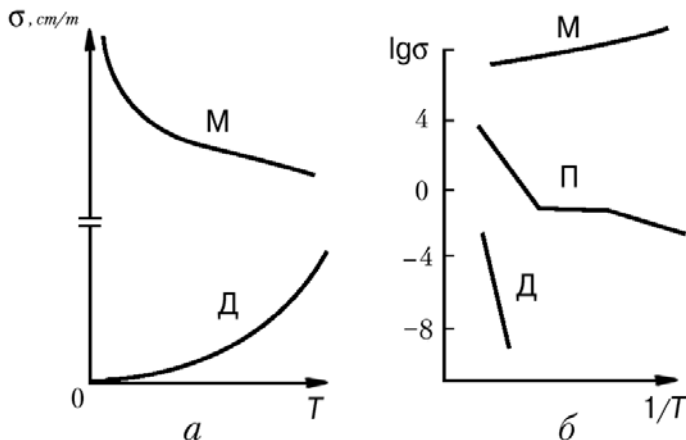


Рис. 1.2. Температурний хід провідності діелектриків (Д), металів (М) та напівпровідників (П): а – звичний масштаб; б – напівлогарифмічний масштаб

Електрична поляризація – найважливіше явище для діелектриків – у металах не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний «електронний газ», що оточує позитивно заряджені іони. Наявність такого «електронного газу» зумовлює екранування електричного поля. Лише за дуже високих частот, що значно перевищують частоту видимого оком світла (близько  $10^{16}$  Гц), електронний газ у металах не встигає взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого стає можливою поляризація зміщення глибинних електронних оболонок іонів відносно ядер. Ці процеси *поляризації металів*, що відбуваються на частотах, більших, ніж оптичні, і визначають діелектричну проникність металів.

У напівпровідниках і діелектриках за підвищеної температури поляризація й електропровідність у зовнішніх полях виявляються одночасно. Однак розрізнити їх неважко: електричний струм, зумовлений електропровідністю, змінюється синфазно з прикладеною напругою й існує доти, доки прикладається електричне поле. Водночас поляризація викликає струм зміщення, який має зміщення за фазою на  $\pi/2$  відносно фази синусоїдного електричного поля.

Порівнюючи *оптичні* властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні електрони в металах зумовлюють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється

їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, причому більшість діелектриків оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких з них пояснюється наявністю домішок, що поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

**Теплові** властивості діелектриків і металів розрізняються здебільшого значенням теплопровідності. Висока теплопровідність металів пояснюється участю в перенесенні теплоти газом вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплота поширюється головним чином завдяки коливанням кристалічної ґратки (фононів). За тепловим розширенням і теплоємністю метали і діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже мала порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної ґратки).

За своїми **механічними** властивостями кристалічні діелектрики вирізняються більшою крихкістю і твердістю, тоді, як метали більш пластичні й пружні. Це також зумовлено впливом вільних електронів на властивості металів, що кристалізуються в прості, щільно упаковані ґратки, де переважною силою взаємодії є металевий зв'язок (інші види електричного зв'язку між атомами екрануються вільними електронами). У діелектриках, навпаки, часто утворюються складні багатоатомні структури з різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів.

Вивчення багатьох діелектриків й металів показує, що основні відмінності їх властивостей в межах класичної фізики обумовлені наявністю в металах вільних електронів, а в діелектриках – зв'язаних електронів; у квантово-механічному висвітленні відмінність властивостей металів і діелектриків пояснюється *зонною теорією*.

Структури енергетичних зон електронів у кристалічних діелектриках і металах якісно розрізняються. Зі зближенням атомів й утворенням кристала електронні рівні енергії атомів завдяки їх взаємодії розщеплюються, утворюючи зони (рис. 1.3). Найінтенсивніше розщеплення відбувається в енергетичних рівнях зовнішніх (валентних) електронів, оскільки вони сильніше взаємодіють один з одним, ніж електрони глибинних оболонок атома. Вигляд електронних спектрів кристалів залежить від особливостей атомних хвильових функцій частинок та від ступеня перекриття цих функцій під час зближення атомів у процесі утворення кристала.

Для розрахунку енергетичних спектрів електронів зазвичай використовують одноелектронне наближення, тобто передбачається, що кожен електрон рухається в силовому полі іонів і всіх електронів, а індивідуальні (парні) взаємодії не враховуються навіть між найближчими сусідніми електронами. Ці взаємодії відбуваються в середньому полі. У тако-

му разі розв'язком рівняння Шредінгера для кристала з періодичним потенціалом кристалічної ґратки будуть функції Блоха, а власні значення електронів утворюють енергетичні смуги (рис. 1.4). Кількість рівнів у кожній смугі визначається кількістю атомів у ґратці, унаслідок чого утворюються неперервні енергетичні зони. Відповідно до принципу Паулі на кожному рівні такої зони можуть співіснувати тільки два електрони (із протилежними значеннями спіну), при цьому за температури  $T = 0$  К електрони в кожній енергетичній смугі займають стани з мінімальною енергією.

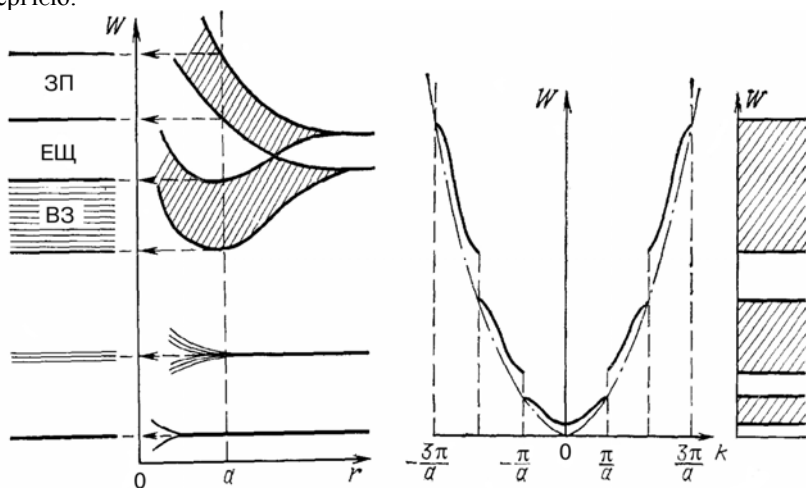


Рис. 1.3. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізолюваних атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон; ЗП — зона провідності; ЕЩ — енергетична щілина; ВЗ — валентна зона;  $a$  — постійна кристалічної ґратки;  $W$  — енергія електрона;  $r$  — відстань між атомами

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями у дозволених зонах, зазвичай описують у просторі квазіімпульсів – в оберненій кристалічній ґратці. Закон дисперсії  $W(p)$  для вільних електронів, тобто залежність енергії електронів від їх квазіімпульсу  $p = \hbar k$ , де  $k$  – хвильове число, відрізняється від  $W(p)$  для електронів у кристалічній ґратці. Для вільних електронів функція  $W(p)$  є простою параболічною функцією:

$$W = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m,$$

де  $m$  – маса електрона. Урахування періодичного потенціалу кристалічної ґратки (метод Блоха) ускладнює цю залежність, призводячи до розри-

вів у параболічній залежності  $W(p)$  в зоні заборонених енергій (рис. 1.4). Функція  $W(p)$  неперервна в різних інтервалах простору імпульсів – зонах Брілюена (наприклад, якщо  $\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ). У разі переходу від однієї зони Брілюена до іншої ця функція розривається.

Застосування одноелектронної зонної теорії з «блохівськими» хвильовими функціями добре справджується для кристалів із  $s$ - і  $p$ -електронами, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Для кристалів з  $d$ - і  $f$ -орбітальми застосовувати зонну теорію потрібно обережно.

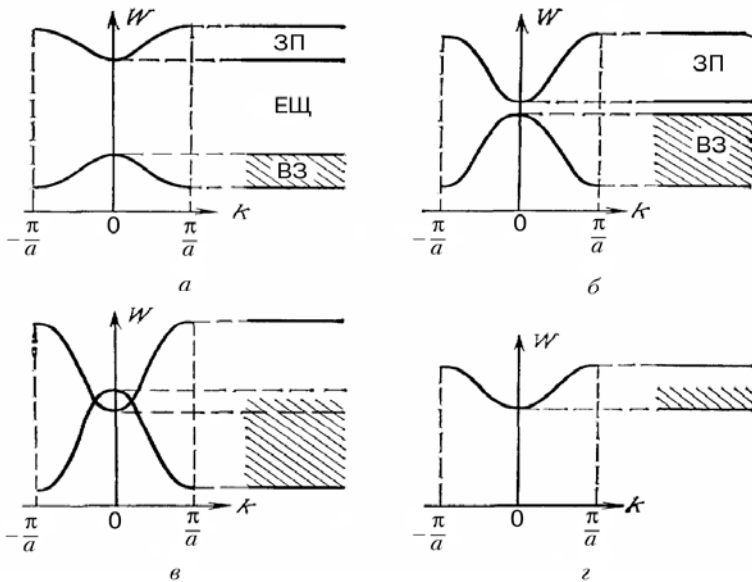


Рис. 1.4. Порівнювання енергетичних зон діелектрика (а), напівпровідника (б), напівметалу (в) й металу (г): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона; ЕЩ – енергетична щілина

Зони електронного спектра дозволяють будувати моделі різних варіантів електронних спектрів кристалів. Вирізняють три основні випадки:

1. Зони електронного спектра **не перекриваються** (рис. 1.5, а і б). Кристали з **непарною** кількістю електронів на вузол кристалічної комірки мають верхню енергетичну смугу, заповнену рівно наполовину (рис. 1.5, а), і є металами: у них на кожному рівні можуть розміщуватися по два електрони (відповідно до принципу Паулі), тобто всього має бути

$2N$  місць, половина з яких зайнята електронами. Електрони займають рівні з найменшою енергією.

В основному стані ( $T = 0$  К) межа цього заповнення, що відокремлює в просторі імпульсів заповнену ділянку від заповненої частини зони, називається поверхнею Фермі  $F$ . Якщо  $T > 0$  К, межа цієї поверхні розмивається, оскільки через теплове збурювання (фононів) частина електронів надходить до рівня, який вище від рівня  $F$ , а частина рівнів, які нижче за  $F$ , звільняється. Оскільки відстань між рівнями в зоні надзвичайно мала ( $\sim 10^{-23}$  еВ), то і як завгодно мале зовнішнє електричне поле може підвищити енергію електронів та зумовити електропровідність металів, що обмежується тільки розсіюванням електронів на коливаннях ґратки. Зі зниженням температури провідність металів підвищується: якщо  $T \rightarrow 0$ , то  $\sigma \rightarrow \infty$ .

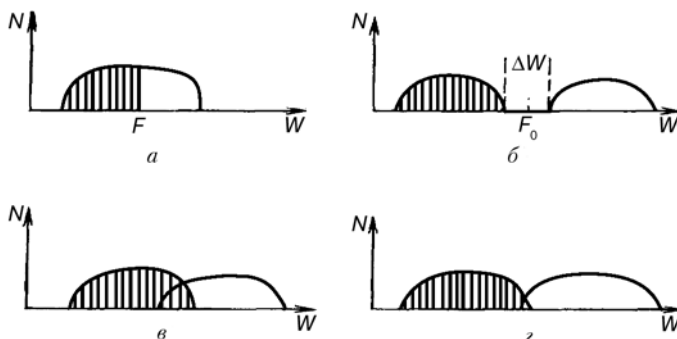


Рис. 1.5. Розподіл щільності електронних рівнів у спектрах (заповнені рівні заштриховані): *а* – метал з непарною кількістю електронів в елементарній комірці; *б* – діелектрик (напівпровідник) із щілиною  $\Delta W$  між заповненою зоною (валентною) й пустою зоною (зоною провідності); *в* – метал з парною кількістю електронів у комірці й перекриттям порожньої та заповненої зон; *г* – напівметал

Кристали з **парною** кількістю електронів на вузол кристалічної ґратки є діелектриками або напівпровідниками (рис. 1.5, *б*): у них зони в основному стані ( $T = 0$  К) або цілком заповнені, або порожні. У цьому випадку електричне поле не може змінити енергію електронів у заповненій зоні (усі рівні зайняті), а в порожній зоні немає носіїв заряду. Унаслідок цього, якщо  $T \rightarrow 0$  К, у діелектриках і напівпровідниках провідність  $\sigma \rightarrow 0$ . Верхню заповнену зону (валентну) й найближчу порожню зону (зону провідності) розділяє енергетична щілина (заборонена зона)  $\Delta W$  (див. рис. 1.4 і 1.5, *б*).



У кристалах з енергетичною щілиною поверхні Фермі в електронному спектрі немає, при цьому середина цієї щілини (коли немає домішок і локальних рівнів) називається рівнем Фермі  $F_0$  (див. рис. 1.5, б). Для збудження електропровідності в цих кристалах потрібно, щоб валентна зона частково звільнилась (дірковий механізм електропровідності) або частково заселилась електронами зона провідності (електронний механізм електропровідності) за рахунок теплових коливань чи інших енергетичних факторів.

2. Зони енергетичного спектра електронів перекриваються (див. рис. 1,5, в і г). Такі кристали за будь-якої кількості електронів на вузол ґратки (парних або непарних) належать до металів. Велике перекриття двох зон (рис. 1.5, в) приводить до випадку, що майже не відрізняється від випадку, показаного на рис. 1,5, а. У разі малого перекриття зон кристал відносять до *напівметалів* (див. рис. 1.5, г). Поверхня Фермі напівметалів має розриви, а їх провідність на кілька порядків нижча, ніж провідність металів. Наприклад, у напівметалі Ві кількість заповнених станів у зоні провідності в  $10^4 - 10^5$  разів менша, ніж у звичайних металах, і відповідно нижча провідність. Прикладами напівметалів є також сурма й графіт.

3. Зони енергетичного спектра стикаються без перекриття. Кристали цього рідкісного класу називають *безщілинними напівпровідниками*. Поверхня Фермі таких напівпровідників являє собою лінію або точку в просторі імпульсів (тоді, як у напівпровідниках такої поверхні зовсім не існує, а в напівметалах вона має розриви). Під дією електричного поля електрони в напівметалі рухаються в межах своєї зони, але щільність станів знижує їх рухливість. У безщілинних напівпровідниках електрони відносно легко (порівняно зі звичайними напівпровідниками) надходять у зону провідності, що істотно змінює динамічні властивості носіїв заряду в цих речовинах.

Отже, речовини, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників; напівметали й метали, навпаки, характеризуються електронним спектром з частково заповненими зонами.

Порівняння електронних спектрів металів, напівметалів, напівпровідників і діелектриків показано на рис. 1.4. У *металах* розбіжності між валентною зоною і зоною провідності немає, унаслідок чого електрони легко змінюють енергію, переходячи з рівня на рівень, і тому вони вільні. Електрони в металах не локалізовані – вони належать усьому кристалу і не утворюють просторово-напрямлених зв'язків між іонами. У всіх інших кристалах більшість електронів тією чи іншою мірою локалізовано. У напівметалах, щоправда, енергія збудження майже нульова, тому навіть за температури  $T = 0$  К мають існувати рухливі електрони, які забезпечують нескінченно велику провідність. Проте вже в на-

півметалах чимало електронів локалізовано між атомами й у кристалі утворюються просторово-напрявлені зв'язки.

Валентні електрони *напівпровідників* (переважно ковалентних кристалів) утворюють чітко спрявлені орбіталі, які зв'язують атоми, а енергія збудження (ширина енергетичної щілини  $\Delta W$ ) перевищує теплову енергію ( $\Delta W > k$ ). Але величина енергетичної щілини напівпровідників менша, ніж енергія видимого світла ( $\Delta W < 3 \text{ eV}$ ).

Валентні електрони *діелектриків* (здебільшого іонних і молекулярних кристалів) локалізовані ще більше: не на зв'язках *поміж* атомами (як у випадку напівпровідників), а поблизу *окремих* аніонів або молекул. Енергія зв'язку електронів у діелектриках набагато перевищує не тільки теплову енергію ( $\Delta W \gg k$ ), але й енергію світла ( $\Delta W > \hbar \nu$ ). Тому ймовірність збудження електронів мала. Крім того, мала кривизна зон у діелектрику в околі екстремумів означає великі ефективні маси носіїв заряду, що призводить до *низької рухливості електронів* у діелектриках.

Діелектрики й напівпровідники якісно подібні: і ті й ті мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів. Однак у напівпровідниках ця щілина (заборонена зона) набагато менша. Тому провідність напівпровідників займає широкий інтервал, що розділяє провідність металів і діелектриків. Наприклад, для чистого силіцію за температури 300 К провідність  $\sigma = 5,10^{-4} \text{ См/м}$ , а для чистого германію – провідність  $\sigma = 2,5 \text{ См/м}$ . Тобто значення провідності напівпровідників у  $10^6 - 10^{10}$  разів менша, ніж провідність металів, але приблизно настільки ж перевищує провідність діелектриків. Залежність  $\sigma(T)$  напівпровідників лише у виняткових випадках і в невеликому температурному інтервалі може мати «металевий характер»; і в напівпровідниках, і в діелектриках температурні залежності провідності здебільшого подібні. Ширина енергетичної щілини в германії становить 0,72 eV, а в силіції 1,12 eV, тоді як в алмазі (діелектрику з такою ж кристалічною структурою, як і силіцій) заборонена зона дорівнює близько 5 eV.

Із погляду зонної теорії напівпровідники якісно відрізняються від металів наявністю енергетичної щілини  $\Delta W$  в електронному спектрі, тоді як між напівпровідниками і діелектриками існує тільки *кількісна* відмінність. Якщо  $\Delta W < 2 - 3 \text{ eV}$ , то кристал можна вважати напівпровідником, а за великих значень  $\Delta W$  – діелектриком.

Однак ця кількісна відмінність між шириною забороненої зони й провідністю зумовлює істотні відмінності між *оптичними, магнітними і електричними властивостями* діелектриків і напівпровідників. В оптичному діапазоні хвиль діелектрики прозорі, а напівпровідники відбивають світло і мають майже металічний блиск. Причина цього полягає в

тому, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 3 eV збуджувати вільні електрони, що й зумовлює (як і в металах) відбиття світла. У діелектриках таке відбиття відбувається в невидимій для ока ультрафіолетовій частині спектра.

Ковалентні кристали напівпровідників (типу силіцію) на відміну від іонних кристалів (діелектриків) *прозорі в інфрачервоній області спектра*, тому що енергія квантів цієї частоти ( $10^{12} - 10^{14}$  Гц) недостатня для збудження вільних електронів. Тому в інфрачервоній техніці і силіцій, і германій на частотах  $10^{11} - 10^{13}$  Гц використовують як прозорі матеріали оптичних елементів (лінз). Отже, типові напівпровідники Ge і Si в інфрачервоному діапазоні відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків. У той же час звичайно застосовувані в оптиці скло й іонні кристали в інфрачервоній області (ІЧ) не використовують, оскільки вони інтенсивно відбивають і поглинають електромагнітні хвилі (бо в інфрачервоному діапазоні наявні власні частоти коливань кристалічної ґратки, що спричиняють поглинання цих хвиль).

Таким чином, не слід поділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, швидше треба розрізняти напівпровідникові й діелектричні властивості кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в спектрі електронних станів.

Підводячи підсумки цього обговорення і почасти випереджаючи викладене в наступних розділах, можна навести основні властивості діелектрика.

#### ***Основні особливості діелектриків:***

- Діелектрик зазвичай це електроізолювальний матеріал (ізолятор), вирізняється малою провідністю:  $\sigma = 10^{-12} - 10^{-20}$  См/м.
- Твердий діелектрик-кристал з гомеоплярними зв'язками має велику ширину забороненої зони для електронів провідності:  $\Delta W > 2,5$  eV (для діелектриків з молекулярним і «чисто» іонним зв'язком електрони не об'єднуються в зони і застосування зонної теорії до таких діелектриків неправомірно).
- Для діелектриків (як і для напівпровідників) температурна залежність провідності  $\sigma(T)$  має активаційний характер, являючи собою експоненту (див. рис. 1.2). У діелектриках і напівпровідниках за температури  $T \rightarrow 0$  провідність  $\sigma \rightarrow 0$ . Унаслідок великої чутливості (до зміни температури) провідність для діелектрика (так само, як і для напівпровідника) не є його «фундаментальною» характеристикою. Такою характеристикою для більшості діелектриків є їхня діелектрична проникність  $\epsilon$ , що характеризує процеси електричної поляризації. У діелектрику поля-

ризація індукується найчастіше прикладеним зовнішнім електричним полем, але може виникати і внаслідок інших причин.

- Поняття «діелектрик» ширше, ніж поняття «ізолятор», оскільки діелектрик може служити активним перетворювачем енергії й інформації. У разі п'єзоелектричного ефекту відбувається оборотне перетворення механічної енергії в електричну енергію, а за піроелектричного ефекту оборотно перетворюється теплота. Діелектрик здатний також перетворювати світлову енергію в електричну (*фотополаризація*). У сильних електричних полях деякі діелектрики виявляють електричну нелінійність (перетворення частоти) і здатні до довгострокової електричної реєстрації сигналу (пам'яті).

- Електрична поляризація дійсно є основною фізичною властивістю діелектрика. Крім того, діелектрики, особливо ті, котрі застосовуються як електроізоляційний матеріал, оцінюють за діелектричними втратами ( $\text{tg}\delta$ ) та електричною міцністю ( $E_{\text{міц}}$ ). Із погляду електродинаміки діелектрик являє собою середовище, у якому відбувається поширення, нагромадження і розсіювання електричної енергії. Поширення електромагнітних хвиль у діелектрику сповільнюється в  $\sqrt{\epsilon}$  раз. Нагромадження енергії в діелектрику пропорційне величині  $\epsilon$  (електричний конденсатор), а розсіювання енергії являє собою втрати, що характеризуються параметром  $\epsilon\text{tg}\delta$ .

- Фундаментальною характеристикою діелектрика є також його здатність довгостроково зберігати постійне електричне поле. У металах це поле дорівнює нулю, а в напівпровідниках воно зберігається на короткий час і то лише в мікрообластях.

**Відмінність діелектриків від металів і напівпровідників.** Як видно з рис. 1.2 зі зниженням температури провідність металів зростає, але коли  $T \rightarrow 0$ , провідність металу  $\sigma \rightarrow 0$ . Річ у тім, що в металах існує газ вільних електронів, який забезпечує надпровідність, якщо структура металу досконала й не порушується термічними флуктуаціями та дефектами (часто можлива й надпровідність, якщо  $T \gg 0$ ). Навпаки, у діелектриках, як і в напівпровідниках, в основному стані ( $T = 0$ ) носіїв заряду немає; вони збуджуються термічно з підвищенням температури.

Крім електропровідності, діелектрики докорінно відрізняються від металів за оптичними властивостями. Метали майже стовідсотково відбивають світло через збудження фотонами «газу» вільних електронів, що наповнюють метал, і наступним «перевипромінюванням» фотонів цим «газом». Діелектрик (з бездефектною структурою) навпаки прозорий в оптичному діапазоні хвиль, оскільки в ньому немає вільних електронів. Що стосується напівпровідників, то вони, як і метали, відбивають світло (хоча й слабкіше, «тьмяно»). У напівпровідниках вільні електрони зазда-

легідь збуджуються світловими квантами, енергія яких перевищує ширину енергетичної щілини (забороненої зони) напівпровідника.

Особливості електронної структури також істотно змінюють механічні властивості діелектриків і металів. Діелектрики вирізняються крихкістю, оскільки у разі механічного впливу іони й молекули, які є їхніми складовими частинками, не можуть заміщувати одні одних, що призводить до руйнування діелектрика. Їх пружна деформація зазвичай не перевищує  $10^{-3}$ . Метали навпаки, пластичні, оскільки «зцементовані газом вільних електронів» іони металу набувають здатності перемішуватися під впливом механічної напруженості, оскільки пластична деформація металів може бути дуже великою. Напівпровідники, у яких переважають гомеополярні взаємодії між атомами, за механічними властивостями наближені до діелектриків.

Теплові характеристики металів і діелектриків також дуже різні. Теплопровідність металів визначається вільними електронами і зазвичай на два порядки більша, ніж діелектриків, у яких перенесення тепла забезпечується фононами. Але трапляються винятки, коли фононна теплопровідність діелектрика (алмазу, оксиду берилію, оксиду магнію тощо) у нормальних умовах може майже зрівнятися з теплопровідністю металу. Напівпровідники за тепловими властивостями наближені до діелектриків: концентрація газу вільних електронів у них недостатня, щоб впливати на фононну теплопровідність. Тільки за низьких температур фононна теплопровідність більшості діелектриків і напівпровідників може бути порівнянною з електронною електропровідністю металів.

Отже, істотно відрізняються від діелектриків і напівпровідників тільки метали. Між діелектриками і напівпровідниками ця відмінність не настільки виразна.

**Загальні та відмінні властивості діелектриків і напівпровідників.** Як діелектрики, так і напівпровідники мають винятково активацийну провідність. Це означає, що без зовнішніх впливів (збуджень) і за нульової температури (ідеальний випадок) ці речовини не мають вільних носіїв заряду і, отже, належать до ізоляторів.

Гомеополярні (і частково гомеополярні) кристали характеризуються забороненою зоною (енергетичною щілиною) в електронному спектрі і штучно можуть бути віднесені до діелектриків, якщо величина щілини  $\Delta W \geq 2,5$  eV. Цей поділ ґрунтується на тому, що видиме людському оку світло має відповідну енергію фотонів. Отже, оптично прозорий алмаз з енергією щілини  $\Delta W \approx 5$  eV може належати до діелектриків, а непрозорий силіцій з енергією щілини  $\Delta W \approx 1,1$  eV – до напівпровідників. Діелектри-

ки й напівпровідники не мають принципових відмінностей ні за характером температурної залежності провідності, ні за фактом наявності чи відсутності енергетичної щільності в енергетичному спектрі. (Нагадаймо, що в металах енергетичної щільності немає, і їх провідність з підвищенням температури знижується).

Істотна розбіжність між діелектриками і напівпровідниками виявляється, однак, у частотній залежності поглинання електромагнітних хвиль у цих речовинах. Як згадувалося, діелектрики прозорі в оптичному діапазоні хвиль: фундаментальне поглинання в них спостерігається в області ультрафіолетових хвиль. На такій дуже високій частоті (порядку  $10^{15}$  Гц) енергія кванта світла перевищує ширину забороненої зони будь-якого діелектрика, унаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і поглинання.

У напівпровідниках таке поглинання відбувається вже на оптичних частотах (порядку  $10^{15}$  Гц), зате напівпровідники прозорі в ІЧ діапазоні довжин хвиль. Річ у тім, що гомеоплярна ґратка напівпровідника не взаємодіє з електромагнітними хвилями, енергія кванта яких не достатня для фотозбудження електронів. Навпаки, іонні кристали – це діелектрики, які майже повністю поглинають ІЧ хвилі через оптично активні коливання іонної кристалічної ґратки. У результаті іонні кристали поведуться в інфрачервоній (ІЧ) області спектра як «іонні провідники».

Слід зазначити, що механізми електропровідності (перенесення електричного заряду) напівпровідників і діелектриків істотно різняться. Носії заряду в напівпровідниках (електрони й дірки) мають настільки ж високу рухливість, як і в металах, – через слабку взаємодію електронів із кристалічною ґраткою напівпровідника. Механізм перенесення заряду в напівпровідниках може бути дрейфовим або ж дифузійним. Цей механізм перенесення заряду зумовлює високу швидкодію напівпровідникових приладів. Навпаки, у діелектриках (до яких належать здебільшого іонні кристали) переважає «стрибковий» механізм електроперенесення заряду. Це характерно не тільки для іонів, але й для термічно генерованих електронів і дірок. Останні, внаслідок електричної поляризації іонної кристалічної ґратки, переходять у малорухомий зв'язаний, поляронний стан.

Отже, у діелектриках переважає стрибова (поляронна або іонна) електропровідність, у той час, як у напівпровідниках (і металах) перенесення заряду характеризується дрейфовим або дифузійним механізмом.

## **2. Електричні, механічні, теплові й оптичні ефекти в діелектриках**

В електротехніці, електроніці й інших сферах виробництва приладів широко використовують електроізоляційні властивості діелектриків. Але, крім того, діелектрики відіграють істотну роль як активні речовини, за допомогою яких стає можливим безпосереднє перетворення енергії й інформації. Наприклад, п'єзоелектрики застосовують у перетворювачах енергії тоді, коли механічна енергія перетворюється в електричну і навпаки (електрична – в механічну). Піроелектрики являють собою теплоелектричні перетворювачі енергії. У феритах магнітна енергія може перетворюватися так само – як у механічну, так і в теплову. Однак такі властивості мають не будь-які, а лише деякі діелектричні матеріали (кристали й текстури), що відповідають особливій симетрії. Тому пояснення різних електрофізичних ефектів у діелектриках доцільно починати з розгляду теорії симетрії твердих тіл.

### **2.1. Симетрія кристалів та їхніх фізичних властивостей**

Речовини однакового хімічного складу і такого самого твердого агрегатного вигляду можуть мати різні властивості. Наприклад, алмаз, графіт та фулерит – це різні кристалічні форми вуглецю, що характеризуються різною симетрією розміщення атомів, викликаною різними фазовими станами речовини й природою електронних зв'язків та організацією симетрії електронних оболонок.

Вважають, що до твердих тіл належать тільки кристали. Більшість твердих речовин, наприклад скло чи застигла смола, насправді – це переохолоджені рідини.

Згідно з визначенням кристалом називається тіло, яке внаслідок своїх властивостей набуває форми, обмеженої площинами (названими гранями). Зовнішня форма кристала характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють кристалізований її стан від аморфного або рідинного, і зовнішнім проявленням чого є багатогранна форма кристала.

Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їхніми фізичними властивостями встановлюється фізичною кристалографією. У кристалофізиці формуються принципи, що встановлюють зв'язок симетрії кристалів і явищ, симетрії причини й відгуку, основними з яких є принцип Неймана та принцип Кюрі.

Математичний апарат кристалофізики використовує векторну й тензорну алгебру. Оскільки для сучасного електронного приладобудування отримання монокристалів та монокристалічних орієнтованих

плівок – одне з найважливіших завдань, то відповідно для спеціалістів-матеріалознавців таким завданням є здобуття знань як про класи й операції симетрії, так і про основні поняття векторної і тензорної алгебри.

Дослідження симетрії зовнішніх форм кристалів за допомогою теорії точкових груп сприяє вивченню симетрії внутрішньої побудови кристалів (як атомарної, так і електронної). При цьому розташування в кристалі окремих атомів чи атомних асоціацій описується теоріями точкових або просторових груп.

У природі трапляються як досить великі кристали, грані яких добре помітні візуально й кристалічна природа яких безсумнівна, так і маленькі кристалики, розрізнявані лише під мікроскопом. Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, і досить малими, меншими ніж 1 мкм. При цьому кристалам властива здебільшого симетрія зовнішньої форми. Наприклад, кристали хлориду натрію й алмазу (відповідно куб і октаедр, рис. 2.1) чотири рази збігаються з вихідним положенням за один поворот навколо осі, що проходить через центри протилежних граней куба, або через дві протилежні вершини октаедра.

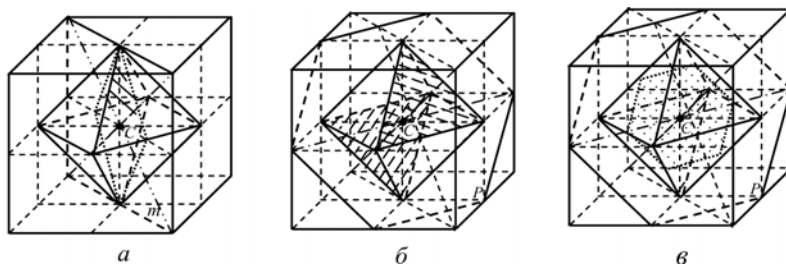


Рис. 2.1. Особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому: *a* – площина симетрії  $m$ , що проходить через два протилежні ребра куба (розділяє як куб, так і октаедр у кубі на дві рівні частини; таких площин у кубі 6); *b* – в кубі правильні шестикутники перпендикулярні до чотирьом осей третього порядку (просторових діагоналей куба –  $\langle 111 \rangle$ ), причому площини кожного з цих шестикутників рівнобіжні двом протилежним граням октаедра; *в* – правильні шестикутники, що розділяють на рівні частини не тільки куб, але й октаедр

Набір елементів симетрії куба й октаедра однаковий. Поверхню правильного шестикутника  $\bar{P}$  (рис. 2.1, *b* і *в*) можна розглядати як інверсійну площину симетрії  $\bar{m}$  (див. підрозд. 2.2) – у кубі їх чотири. Грані октаедра являють собою рівносторонні рівнобіжно розміщені трикутники, повернуті в просторі відносно один одного на кут, кратний  $60^\circ$  (два з таких рівнобіжних трикутників заштриховано). Оскільки однакову орієнтацію розглянутих трикутників у просторі може спричинити відбиття поверхнею шестикутника  $\bar{P}$  й поворот цього відбиття на кут кратний



180°, напрям  $\langle 111 \rangle$  у кубічних кристалах може виконувати роль як осі третього порядку (позначають як 3), так і роль інверсійної осі другого порядку ( $\bar{2}$ ); центр інверсії це також і центр симетрії  $C$ .

Симетрія в геометричних формах виявляється в здатності фігури закономірно повторювати в собі свої частини. Кристалограф Федоров так визначив це поняття: «Симетрія – це властивість геометричних фігур у різних положеннях суміщуватися з початковим положенням». Геометрична характеристика структур, що дозволяє уявити просторове розміщення частинок у ній, описується на підставі теорії симетрії, поняття якої весь час неперервно розширюється.

Під симетрією розуміють наявність в об'єктах і явищах незмінної, інваріантної властивості стосовно деяких визначених перетворень. Так, симетрія простору–часу відносно зміщення та поворотів фізичної системи визначає інваріантність законів збереження енергії, імпульсу й моменту кількості руху. Це свідчить про те, що не буває будь-яких переважних напрямів у просторі та якихось виокремлених моментів часу. У мікросвіті, що описується законами квантової механіки, ґрунтовні прояви симетрії стосуються не тільки нескінченних перетворень координат і часу, але й дискретних перетворень. Наприклад, це заміна частинок на античастинки (прояв антисиметрії), інверсії простору (відбиття в дзеркалі) і зміна знака часу, що відповідає спеціальним законам збереження в мікросвіті:  $P$ -інваріантності, або збереженню парності, тобто відповідає інваріантності відносно правої й лівої систем координат;  $T$ -інваріантності, або відображенню в часі;  $C$ -інваріантності, або зарядовій сполуці (заміні частинок на античастинки) і т. ін. При математичних операціях, що супроводжуються заміною частинок на античастинки з одночасною інверсією простору і зміною знака часу, закони фізики не змінюються. Це впливає із  $CPT$ -теореми, що стосується комбінованої парності.

Різні прояви симетрії в природі мають раціональне пояснення. Вважається, що за симетричну побудову кристалів відповідають сили взаємодії між частинками, які формують його структуру. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися відносно одна одної тільки згідно з певними законами за умови, що їхня енергія мінімальна, а простір заповнюється без проміжків.

Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає в геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій ґратці. Просторова ґратка кристала – абстракція, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно визначити макроскопічну форму кристала. Ця ґратка нескінченна й будується трансляцією елементарної комірки кристала в кристалографічній системі координат нескінченим закономірним повторенням у просторі однакових

структурних одиниць. Як простий приклад на рис. 2.2 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині. Усі зображені пари векторів  $i$  є векторами трансляції ґратки. Вектори  $a_4$  і  $b_4$  – це не примітивні вектори трансляції, оскільки вектор трансляції  $T$  не можна виразити як  $T = n_1 a_4 + n_2 b_4$ , де  $n_1$  і  $n_2$  – цілі числа.

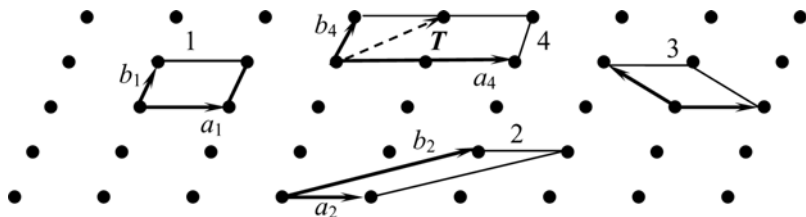


Рис. 2.2. Комірки двовимірних кристалічних ґраток

Метрика елементарної комірки ідеального кристала визначається відстанями до найближчих атомів або іонів таких самих, що й атом або іон, поміщений в початок координат. У найпростіших кристалах (наприклад, у кристалах міді, срібла, золота, лужних металів) структурна одиниця складається усього з одного атома. У кристалах складнішої структури елементарна комірка може містити в собі кілька (в органічних кристалах – понад 100) атомів або молекул. У білкових кристалах ця кількість у структурній одиниці може досягати до  $10^4$ . Кристалічні ґратки можуть суміщуватися одна з одною як у результаті трансляційних перетворень, так і внаслідок різних точкових операцій симетрії.

## 2.2. Елементи й операції симетрії

Для опису симетрії кристалів і їхніх фізичних властивостей, так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів простору (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

*Елементом симетрії* кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії і центр симетрії (центр інверсії).

*Операцією симетрії* називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції *точкової симетрії* за-

лишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або *операції симетрії* для тривимірних фігур вибирають *повороти* і *дзеркальні повороти*, або *повороти* й *інверсні повороти*, а також відбиття в площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

**Площиною симетрії** називають площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати через  $P$ ). Наприклад, дзеркальна площина, що є діагональною площиною в кубі, поділяє його на дві рівні дзеркально суміщені частини. Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають буквою  $m$  (від англ. *mirror* – дзеркало). Вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

Площина може бути і більш складним елементом симетрії. Наприклад, площина, що проходить через правильний шестикутник (див. рис. 2.1), також поділяє куб на дві рівні частини, але вона вже не є простою дзеркальною площиною  $m$  куба. Її можна визначити як *інверсну площину*  $\bar{m}$  (інше позначення:  $\bar{P}$ ). Для виконання цієї операції симетрії (у цьому випадку суміщення куба) відбиття в площині потрібно доповнити поворотом на  $180^\circ$  навколо осі, що перпендикулярна до неї. Тобто у цьому разі потрібна «*подвійна інверсія*»: перша – відбиття в площині, що проходить через шестикутник, друга – відбиття в площині, паралельній діагональній площині куба, одна з просторових діагоналей якого перпендикулярна до площини шестикутника. Отже,  $\bar{m}$  – це елемент симетрії *другого роду*, що являє собою спільну дію дзеркальної площини симетрії і поворотної осі  $\bar{2}$ , перпендикулярної до цієї площини.

**Поворотною віссю симетрії  $n$ -го порядку** називається вісь  $L_n$ , з поворотом навколо якої на деякий кут  $\alpha = 360^\circ/n$ , названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...,  $\infty$ , де числа вказують на порядок осі.

Якщо мова йде не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад, куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщується з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр

має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 2.3).

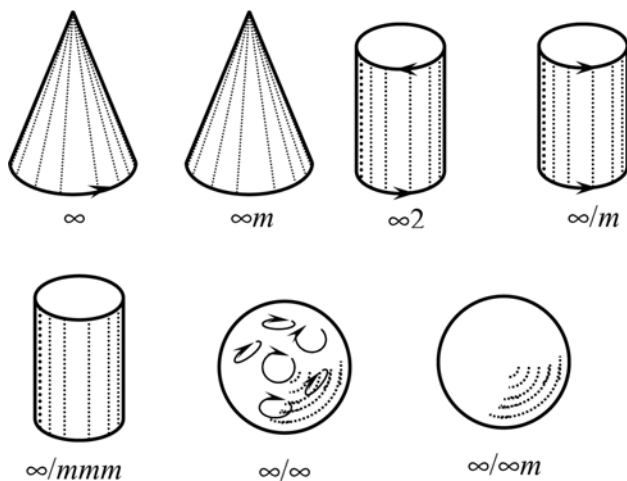


Рис. 2.3. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії П. Кюрі

Інколи для суміщення фігури з її вихідним положенням необхідно виконати не тільки поворот на елементарний кут, але й відбиття в допоміжній площині, яка має бути перпендикулярною до осі, навколо якої повертається фігура. При цьому допоміжна площина це не завжди площина симетрії фігури.

Подібні складні осі, або осі складної симетрії, називаються дзеркально-поворотними осями  $L_{ni}$ . Їх позначають символами  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{5}$ ,  $\bar{6}$ ,  $\bar{7}$ , ...,  $\infty$ ... Операції, виконувані за допомогою дзеркально-поворотних осей, можна здійснити й за допомогою інверсійних осей (позначених також через  $L_{ni}$ ).

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується. Ці осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називається головною.

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це полярна вісь, як у випадку осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду (рис. 2.4, а). Полярні осі характерні й для деяких кристалів (нецентросиметричних).

Показана на рис. 2.4, б площина симетрії перпендикулярна до осі 4; у цьому випадку симетрія фігури позначається як  $4/m$ . Якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то ніяких розділових знаків не ставлять,

наприклад,  $4m$ . Для кристалів позначення симетрії мають вигляд:  $m$ ,  $2m$ ,  $3m$ ,  $4m$ ,  $6m$ . Вісь симетрії першого порядку, тобто 1, при знаку  $m$  не позначають, тому що вісь симетрії першого порядку наявна завжди (з поворотом на  $360^\circ$  будь-яка фігура суміщується).

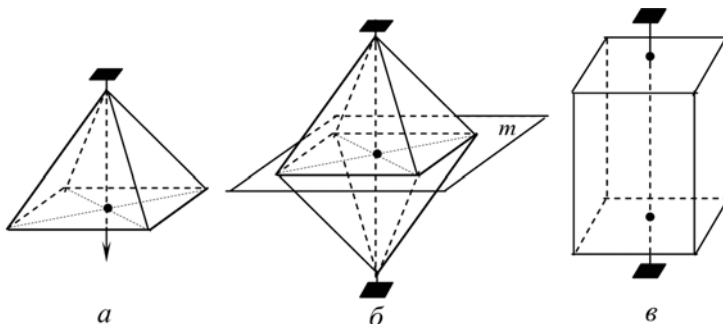


Рис. 2.4. Полярні та біполярна поворотні осі четвертого порядку: *a* – тетрагональна піраміда; *б* – тетрагональна біпіраміда; *в* – тетрагональна призма

Крім звичайних осей симетрії, існують інверсійні осі. Інверсійні осі  $n$ -го порядку (осі  $L_m$ ) суміщують спільну дію поворотної осі й центра інверсії.

**Центр симетрії** (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, яку позначають символом  $\bar{1}$  ( $C$ ), попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях. Симетрична перебудова в центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 2.4, *б*). У цій точці, подібно фотооб'єктивові, зображення інвертується.

Іноді дві симетрично однакові фігури не можуть бути суміщені не інакше, як тільки за допомогою дзеркального відбиття. Як приклад, на рис. 2.5, *б* показано природні кристали «лівого» і «правого» кварців, а на рис. 2.5, *а* – дві молекули, однакові за хімічним складом органічної сполуки (які не мають поворотних осей симетрії).

Фігури, що можуть бути суміщені одна з одною тільки через дзеркальне відбиття, називаються енантіоморфними. Однак, згідно з визначенням, дві половинки куба, одержувані від поділу площиною  $m$  (див. рис. 2.1), не можна вважати енантіоморфними, оскільки суміщення куба може бути виконано і за допомогою осі 3 (у цьому випадку [111]), перпендикулярній до площини шестикутника.

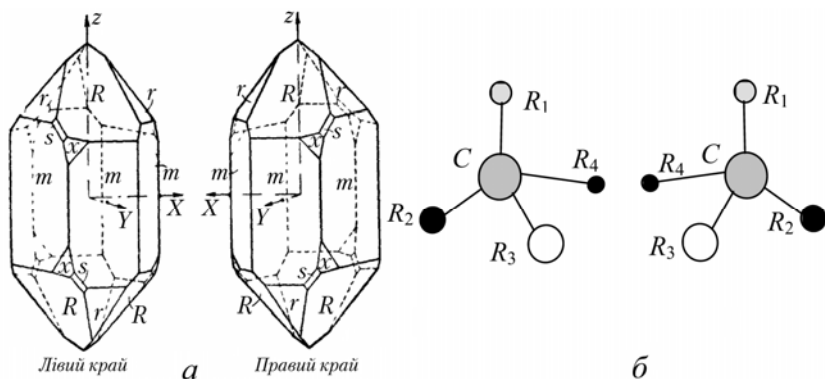


Рис. 2.5. Енантіоморфізм у кристалі кварцу (а) і в деяких молекулах (б)

Явище енантіоморфізму кристалів, виражене в утворенні лівих і правих форм (наприклад, кристалів кварцу) спричиняє енантіоморфізм фізичних властивостей. Наприклад, у лівих формах кристалів площина поляризації світла обертається за годинниковою стрілкою, а в правих – проти годинникової стрілки. Це явище важливе з погляду практичного використання таких кристалів.

Як підсумок викладеного, можна зробити такі висновки:

1. Операції суміщення частин фігури простими повертаннями не потребують спеціального розгляду.

2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягається складною операцією – повертанням і наступним відбиттям частини фігури в площині, перпендикулярній до осі обертання.

3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад, у точці  $O$ , яка є її центром тяжіння.

4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці  $O$  і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то ця точка називається центром симетрії і позначається через  $\bar{1}$  або  $C$ .

5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини. При цьому елементарні комірки в кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Прості осі позначають символами  $1$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $4$ ,  $6$ , а дзеркальні (або інверсійні) осі –  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком  $\infty$ . (Тут і далі використано загальноприйняті міжнародні символи).

Поняття «елемент симетрії» ширше, ніж поняття «операція симетрії». Елемент симетрії містить у собі всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваною як  $L_4$ ) розуміють сукупність операцій, яка включає  $4^0 = 1$ ,  $4^1 = 4$ ,  $4^2 = 2$ ,  $4^3 = 4^{-1}$ . Перша з операцій являє собою операцію ототожнення, друга – поворот на  $90^\circ$ , третя – поворот на  $180^\circ$  (повороти на  $180^\circ$  у протилежні боки еквівалентні). Операція  $4^3$  являє собою поворот на  $270^\circ$  у деякому напрямі, вона рівнозначна повороту в протилежному напрямі на  $90^\circ$  ( $4^{-1}$ ).

Сукупність усіх операцій симетрії не може бути довільною. Ця сукупність утворює групу симетрії, що задовольняє визначені постулати. Поняття групи вводиться в математику в такий спосіб. Множина різних елементів  $a, b, c, \dots$  складає математичну групу, якщо вона задовольняє такі умови:

- добуток будь-яких двох елементів або квадрат якого-небудь елемента множини належить тій самій множині;
- для будь-яких трьох елементів множини виконується асоціативний закон (сполучний):  $a(bc) = (ab)c$ ;
- у множині існує одиничний (нейтральний) елемент  $e$  такий, що  $ae = ea = a$ ;
- для будь-якого елемента  $a$  існує також елемент  $a^{-1}$ , що належить тій самій множині, так що  $aa^{-1} = a^{-1}a = e$ .

Усі ці умови задовольняє кожний з 32 класів симетрії. Елементи множини тут – це симетрійні перетворення, а операція множення елементів групи – послідовне застосування цих перетворень (множення в теорії груп не еквівалентне алгебричному або арифметичному множенню). Одиничним елементом для будь-якого класу симетрії можна визначити поворот навколо осі симетрії 1.

### 2.3. Класифікація кристалів за симетрією структури

*Класом симетрії* називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати *елементарну комірку* і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну ґратку. *Трансляціями* називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 2.6 показано побудову різних комірок для двовимірної (2D) кристалічної ґратки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (*базисними векторами*), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2D кристала без проміжків.

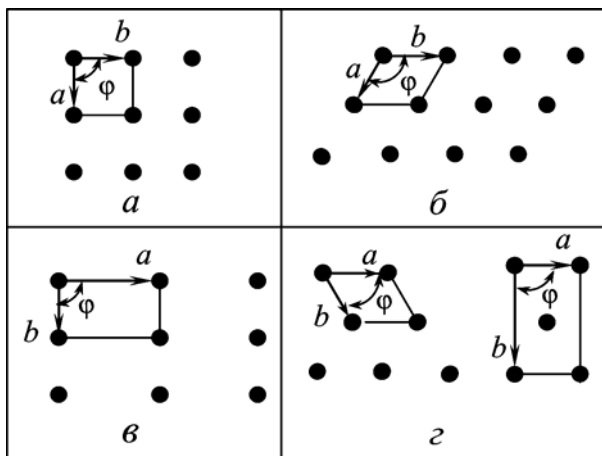


Рис. 2.6. Основні двовимірні ґратки: *a* – квадратна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  
*б* – гексагональна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 120^\circ$ ; *в* – прямокутна  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  
*г* – центрована прямокутна (осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки –  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ )

Було показано, що в 2D кристалі можливі тільки п'ять типів ґраток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *ґратками Браве*, для «двовимірного кристала» їх показано на рис. 2.6).

У просторі трьох вимірів (3D) елементарною коміркою кристалічної ґратки є паралелепіпед, побудований на трьох базових векторах (рис. 2.7). Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову ґратку, називають вузлами. Вузол може бути як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок.

Як і в плоскій сітці 2D ґратки, об'єм примітивної елементарної комірки 3D кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї ґратки.

Просторова ґратка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

Як видно з рис. 2.2, вибір елементарних трансляцій не однозначний. Тому з них вибирають найкоротші, які відповідають базисним векторам ґратки: *a*, *b*, *c*. Їх вибирають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, являла собою *точкову групу симетрії* всієї ґратки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої ґратки, має відповідати симетрії структури кристала.



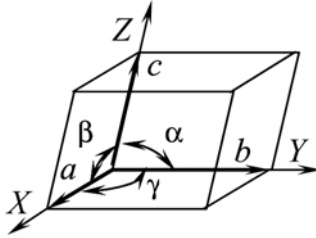


Рис. 2.7. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – елементарні трансляції відповідно по осях координат  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (кристалографічна система координат);  $\alpha$  – кут, що лежить проти осі  $X$ ;  $\beta$  – проти осі  $Y$ ,  $\gamma$  – проти осі  $Z$

Усе різноманіття кристалічних 3D структур, як показав Браве, описується за допомогою 14 типів ґраток. Їх розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 2.1). Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які таким чином визначають *кристалографічні осі*  $X$ ,  $Y$ , і  $Z$  (рис. 2.7). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями:  $\alpha$  – між осями  $Y$  і  $Z$ ,  $\beta$  – між осями  $Z$  і  $X$ , а  $\gamma$  – між осями  $X$  і  $Y$ . Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.

Примітивна комірка – це комірка з мінімальним об’ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

Вибираючи комірку, Браве керувався трьома умовами:


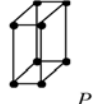
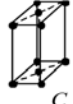
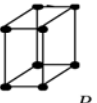
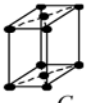
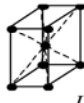
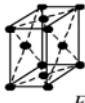



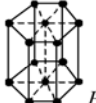


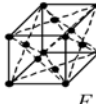
- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об’єм.

При цьому першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 2.1. Розрізняють примітивні, об’ємцентричні, гранецентричні, базоцентричні й ромбоедричні типи комірок Браве.

Отже, відповідно до відмінностей у  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  параметрах тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трійкою базисних векторів, що характеризує цю систему:  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  і  $\mathbf{a}_3$ , або, інакше кажучи, визначає вибір *метрики*  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 2.7). Відповідно до сингоній нараховується сім типів кристалічних структур: *триклинна*, *моноклінна*, *гексагональна*, *ромбоедрична*, *ромбічна*, *тетрагональна* й *кубічна*.

Таблиця 2.1.

## Чотирнадцять ґраток Браве

Сингонія (Базис ґратки)	Тип ґраток			
	Примітивна	Базо-центрична	Об'ємно-центрична	Гране-центрична
<b>Триклінна</b> $a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Моноклінна</b> $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta \neq 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>		
<b>Ромбічна</b> (Орторомбічна) $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
<b>Тригональна</b> (Ромбоедрична) $a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 <i>R</i>			
<b>Тетрагональна</b> $a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	
<b>Гексагональна</b> $a = b \neq c;$ $\alpha = 120^\circ;$ $\beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Кубічна</b> $a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки розбиваються на чотири типи: примітивні ( $P$ ); базоцентричні ( $C$ ,  $B$  або  $A$ ); об'ємцентричні ( $I$ ), гранецентричні ( $F$ ). Комірку позначають через  $A$  (або  $B$ ,  $C$ ), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію  $a$  (відповідно  $b$ ,  $c$ ). Для детального опису різних форм кристалів використовують 32 групи точкової симетрії, тобто 32 види елементарних комірок, що відрізняються набором елементів симетрії. При цьому симетрію елементарної комірки визначають такими чинниками:

- метрикою елементарної комірки (тобто осьовими відрізками  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ );
- розташуванням центрів ваги вузлів в елементарній комірці;
- власною симетрією вузлів ґратки;
- орієнтацією вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Точковими групи симетрії називають тому, що в разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала. Такою точкою, наприклад, є точка перетину всіх елементів симетрії, властивих цій елементарній комірці. Розподіл кристалів по семи системах і 32 класах наведено в табл. 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.2.

Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями

№ п/п	Сингонії	Класи симетрії
1	Триклінна	1, $\bar{1}$ ,
2	Моноклінна	$m$ , $2/m$
3	Ромбічна	$mm2$ , $222$ , $mmm$
4	Тригональна	3, $\bar{3}$ , $3m$ , $32$ , $\bar{3}m$
5	Тетрагональна	4, $4/m$ , $4mm$ , $422$ , $4/mmm$ , $\bar{4}$ , $\bar{4}2m$
6	Гексагональна	6, $6/m$ , $6mm$ , $622$ , $6/mmm$ , $\bar{6}$ , $\bar{6}2m$
7	Кубічна	23, $m\bar{3}$ , $\bar{4}3m$ , $432$ , $m\bar{3}m$

Для плоских ( $2D$ ) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $2m$ ,  $3m$ ,  $4mm$  і  $6mm$ . Їх пояснює рис. 2.8 (усі інші перетворення симетрії виводять  $2D$  ґратку з її площини). Тільки ці сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині. В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходить уздовж цієї осі. Формально вважається, що в групі  $m$  площина симетрії проходить уздовж осі 1, що перпендикулярна до цієї площини.

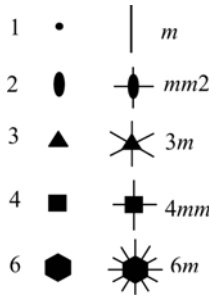


Рис. 2.8. Десять плоских кристаллографічних груп симетрії

Приклади симетрії плоских сіток трапляються, коли розглядають симетрію двовимірних кристалів або симетрію грані кристала, і особливо, коли вивчають фігури травлення або закономірне наростання на гранях кристала.

Для *тривимірних* (3D) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 2.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угруповання. Такі сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «складаючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи  $m\bar{3}m$  набір елементів симетрії такий:  $3L_4 4L_3 6L_2 9P 4\bar{P} C$ , що ілюструє рис. 2.9. Нагадаймо, що буквою  $L_n$  позначено вісь симетрії  $n$ ,  $P$  – дзеркальну площину симетрії,  $\bar{P}$  – інверсну площину симетрії, а  $C$  – центр інверсії (центр симетрії).

Сукупність елементів точкової симетрії кубічного класу  $m\bar{3}m$  показано на рис. 2.9. У такій симетрії кристалізується більшість металів, атомних напівпровідників типу алмазу, лугогалоїдні кристали і т. ін.

Для ідентифікації точкової групи симетрії (наприклад,  $m\bar{3}m$ ) не обов'язково вписувати всі її елементи – досить вказати тільки *породжувальні елементи симетрії*. Такий спосіб позначення точкових груп симетрії названо *кристаллографічною номенклатурою*. Породжувальними називають ті елементи симетрії, які потрібно задати, щоб одержати всі елементи симетрії матеріальної фігури або кристала.

*Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури.* Різні автори пропонували різні способи вибору породжувальних елементів симетрії. Наприклад, фізики-теоретики віддають перевагу номенклатурі А. Шенфліса, наведеній в більшості навчальних посібників з кристаллографії.

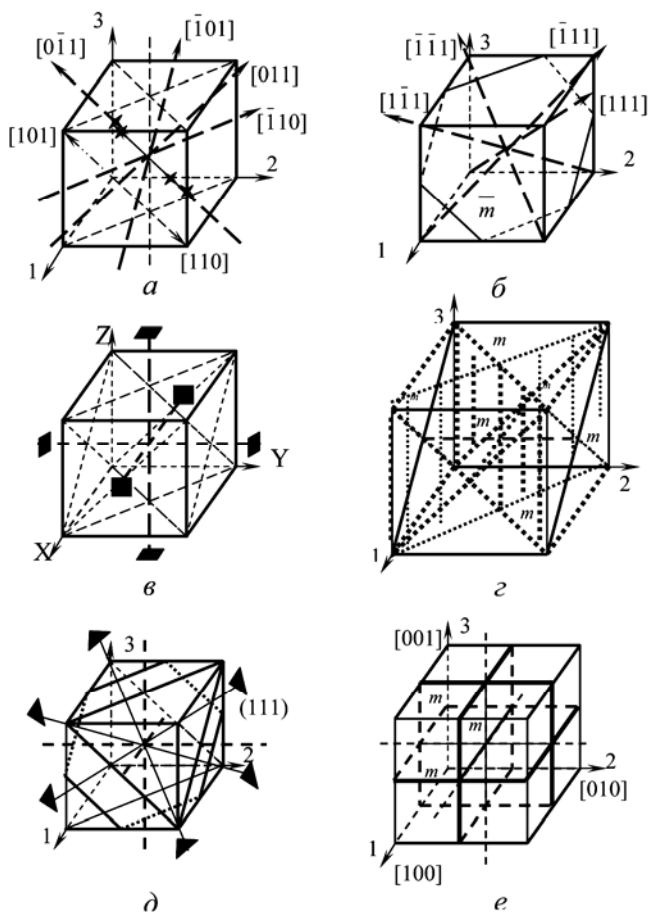


Рис. 2.9. Елементи симетрії для кубічної  $m\bar{3}m$  точкової групи:  
 $a$  –  $6L_2$  (шість осей другого порядку, що проходять через середини протилежних ребер куба);  
 $b$  –  $4L_3$  (чотири просторові діагоналі куба);  
 $c$  –  $3L_4$  (три осі четвертого порядку, що проходять через середини протилежних граней куба);  
 $d$  –  $6P$  (шість площин симетрії, що проходять через протилежні ребра куба);  
 $e$  – одна з чотирьох інверсних площин симетрії  $\bar{P} \equiv \bar{m} \equiv (111)$ : ці площини (правильні шестикутники) розташовуються перпендикулярно до відповідних просторових діагоналей куба ( $L_3$ );  
 $e$  – три площини симетрії, що проходять через середини граней куба

Річ у тім, що зазвичай симетрія більшості матеріальних фігур (наприклад, елементарних комірок кристала) характеризується декількома елементами симетрії, але не всі вони незалежні. Залежність між елементами симетрії випливає з теорем про сполучення елементів симетрії структур, основні з яких можна в спрощеному вигляді сформулювати так:

- якщо в матеріальній фігурі є дві пересічні під кутом  $\alpha$  площини симетрії, то на їх перетині виникає вісь симетрії порядку  $n = 360^\circ/2\alpha$ ;
  - сумарне симетричне перетворення – два повороти на  $180^\circ$  – можна замінити послідовним відбиттям у двох взаємно перпендикулярних площинах;
  - на перетинанні парної осі й площини симетрії виникає центр симетрії.
- Залежно від кількості особливих (одиночних) напрямів та наявних осей симетрії кристали підрозділяють на *три категорії*: вищу, середню й нижчу.

Основна ознака належності кристала до **нижчої** категорії симетрії – це те, що він не має осей симетрії порядку, вищого за другий. Нижчою категорією симетрії класифікують *триклинну, моноклінну й ромбічну* сингонії. Найменше поширені в природі кристали з ґраткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклинна* ґратка єдина, що не має ніяких елементів обертальної симетрії чи дзеркальних площин. Усі ґратки мають центр інверсії.

До кристалів **середньої** категорії за симетрією належать ті, у яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий, – головна вісь. Крім головної осі, можуть бути осі 2, площина  $m$  і центр симетрії  $C$ . За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну, тетрагональну й гексагональну* сингонії.

**Вищою** категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна відмітна ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ( $4L_3$ ).

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів нижчої категорії. Майже всі метали і їхні сплави кристалізуються в класі  $m\bar{3}m$  кубічної сингонії або в класі  $6/m\bar{3}m$  гексагональної сингонії. Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу  $m\bar{3}m$ , але в переважній більшості напівпровідникові кристали, зокрема і GaAs, належать до точкової групи симетрії  $4\bar{3}m$  кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і до точкової групи симетрії  $6m\bar{2}$  гексагональної сингонії (структура типу вюртциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6, 432.

Наука про симетрії продовжує розвиватися. Як приклад у табл. 2.3 наведено класифікацію точкових груп симетрії, запропоновану А. С. Соніним. До таблиці, крім точкових груп симетрії кристалів, включено також граничні групи симетрії текстур і геометричних фігур.

## 2.4. Граничні групи симетрії

Граничними групами симетрії, або групами Кюрі називають такі точкові групи симетрії, які мають осі симетрії нескінченного порядку ( $\infty$  і  $\bar{\infty}$ ). У табл. 2.3 граничні групи симетрії завершують класифікацію точкових груп симетрії геометричних фігур і містять 32 точкові групи симетрії кристалів. Таких груп сім; їх зображують фігурами тіл обертання (див. рис. 2.3).

Таблиця 2.3.

Класифікація точкових груп симетрії (за А.С. Соніним)

I	II	III	IV	V	VI	VII
1	$m$	$\bar{1} m$	2	$mm2 \bar{1}$	23	$m\bar{3}$
2	$mm2$	$\bar{3} 2/m$	222	$mmm 2/m$	432	$\bar{4}3m$
3	$3m$	$\bar{4} 3/m$	32	$3/mmm 3m$	53	$m\bar{3}m$
4	$4mm$	$\bar{5} 4/m$	422	$4/mmm \bar{4}2m$	.	.
5	$5m$	$\bar{6} 5/m$	52	$5/mmm \bar{6}m2$	.	.
.	.	.	.	..	.	...
.	.	.	.	..	..	
.	.	.	.	..		
$\infty$	$\infty m$	$\infty/m$	$\infty 2$	$\infty/mm$	$\infty\infty$	$\infty\infty m$

Ці групи описують симетрію кулі, циліндра й конуса.

**Конус** можна розглядати як піраміду, циліндр – як призму з нескінченною кількістю граней, а кулю – як граничну фігуру об'ємних багатогранників (*тетраедр, куб, октаедр, додекаедр, ікосаедр*). Куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, навіть нескінченного порядку (тобто суміщується з вихідним положенням з поворотом на кожний, зокрема й на нескінченно малий кут). Правильні багатокутники з кількістю сторін  $n$  мають осі симетрії того ж порядку, що й кількість сторін.

Звичайний **циліндр** має одну вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість осей симетрії другого порядку, перпендикулярних до осі  $\infty$ . Крім того, циліндр має одну перпендикулярну до осі  $\infty$  площину симетрії, нескінченну кількість площин, що проходять через вісь  $\infty$ , і центр симетрії. Групу симетрії такого циліндра позначають як  $\infty/mmm$ . Цю ж групу симетрії має еліпсоїд обертання.

Якщо циліндр закручений (скручений) навколо осі  $\infty$ , то всі його площини симетрії зникають. Групу симетрії такого циліндра позначають через  $\infty 2$ . Циліндр, який обертається, не має поздовжніх площин симетрії (група  $\infty/m$ ). Нерухомий конус має вісь симетрії  $\infty$  та площини симетрії, які проходять через неї (група симетрії  $\infty mm$ ), а конус, що обертається, має тільки вісь симетрії  $\infty$  (група  $\infty$ ).

**Куля** як геометрична фігура може належати до двох груп симетрії. У першому випадку для кулі характерно те, що всі її діаметри (кількість їх нескінченна) мають симетрію циліндра (звичайного) і його групу симетрії позначають як  $\infty/\infty/mmm$  (або ж  $\infty/\infty m$ ). У другому випадку куля має діаметр із симетрією закрученого циліндра. Групу симетрії такої кулі позначають так:  $\infty/\infty/2$ . Реальним фізичним образом такої фігури є куля, «вирізана» із середовища, яке обертає площину поляризації світла (наприклад, з розчину цукру у воді).

Взаємне підпорядкування граничних груп симетрії кінцевих фігур показано на рис. 2.10, а їх символічне позначення – на рис. 2.11.

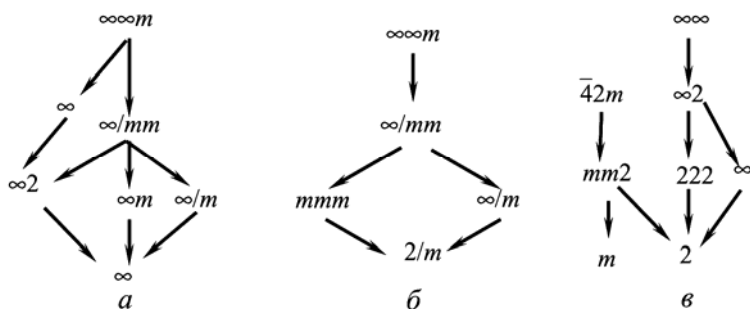


Рис. 2.10. Схеми супідрядності груп симетрії за класифікацією А.С. Соніна: а – для граничних груп симетрії; б – для груп симетрії властивостей однорідного тіла, які описуються симетричним тензором; в – для груп симетрії властивостей однорідного анізотропного тіла, що описуються аксіальним тензором

Група  $\infty$  має тільки одну вісь симетрії нескінченного порядку. Ця група полярна і енантіоморфна, оскільки конус, що представляє цю групу, може обертатися як вправо, так і вліво. Вона гранична для кристалографічних груп – 6, 4, 3, 2, 1.

Група  $\infty m$  містить у собі вісь симетрії нескінченного порядку і нескінченну кількість поздовжніх площин симетрії. Її символізує нерухомий коловий конус. Група полярна, але не енантіоморфна. Таку симетрію має однорідне електричне поле: вектор напруженості електричного поля  $E$  зображується полярною стрілкою, як показано



на рис. 2.11, *a*. Кінці стрілок несумісні. Поперечних елементів симетрії немає, але вздовж стрілки проходить нескінченна кількість поздовжніх площин симетрії.

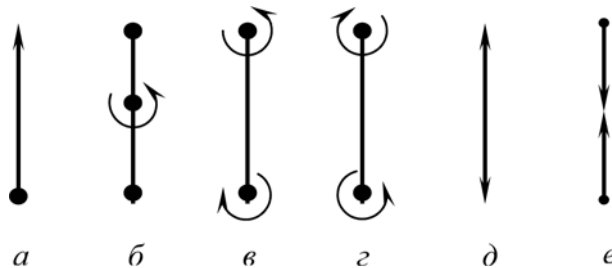


Рис. 2.11. Приклади графічного пояснення поняття полярності й аксіальності напрямів: *a* – полярний вектор (напруженість електричного поля); *b* – аксіальний вектор (напруженість магнітного поля); *в* і *г* – біаксіальні напрями (величина лівого та правого поворотів площини поляризації); *д* і *е* – біполярні напрями (відповідно напруження розтягання та стискання)

Група симетрії  $\infty/m$  містить вісь нескінченного порядку, поперечну площину симетрії і центр інверсії. Цю симетрію має обертовий циліндр. Торці циліндра тільки видаються однаковими: Якщо розглядати з одного торця, циліндр обертається за годинниковою стрілкою, а якщо з другого торця – проти годинникової стрілки. Вісь симетрії такого циліндра « $\infty$ » не полярна: обидва її кінці суміщаються один з одним, відбиваючись у поперечній площині  $m$ . Циліндр, що обертається вправо, можна сумістити з циліндром, що обертається вліво, перевернувши й наклавши один на одного без відбиття, що зумовлює брак енантіоморфних форм із симетрією  $\infty/m$ .

Симетрію  $\infty/m$  має поле постійного магніту й магнітне поле постійного струму. Вектор напруженості магнітного поля  $\mathbf{H}$ , так само як і вектор індукції  $\mathbf{B}$ , – це аксіальний вектор. Його позначення показано на рис. 2.11, *b*: відрізок довжиною  $|\mathbf{H}|$  і колова стрілка, яка вказує напрям обертання. У такої стрілки є поперечна площина симетрії, але немає поздовжніх площин симетрії. Північний і південний полюси магнітного поля  $\mathbf{H}$  переходять один до одного за допомогою операції симетрії, властивій самому полю. Полюси ж електричного поля не переходять один до одного ні за ніякими операціями симетрії.

Фізичну суть різної симетрії магнітного й електричного полів відображено в рівняннях Максвелла. Для полярного вектора електричної індукції  $\mathbf{D}$ :  $\text{div } \mathbf{D} = \rho$ , де  $\rho$  – об'ємна густина заряду, а для аксіального вектора індукції  $\mathbf{B}$  магнітного поля  $\text{div } \mathbf{B} = 0$ .

Ці два рівняння математично виражають той факт, що силові лінії електричного поля не замкнуті, оскільки наявні позитивні і негативні заряди, на яких починається і закінчується полярний вектор  $\mathbf{E}$ . Навпаки, силові лінії магнітного поля замкнуті через дзеркальну однаковість полюсів магніту і відсутність магнітних зарядів.

Аксіальним вектором є також векторний добуток векторів  $[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]$ , який змінює знак у разі переходу від правої системи координат до лівої (і навпаки) або зі зміною порядку векторів.

До групи  $\infty_2$  включено вісь симетрії нескінченного порядку й нескінченну кількість поперечних осей 2. На рис. 2.3 цю групу подано циліндром, кінці якого закручено в різні боки; у цій групі можливий енантіоморфізм. Позначення симетрії  $\infty_2$  показано на рис. 2.11, *г*. Вона характерна для обертання площини поляризації в анізотропному середовищі: незалежно від того, як спостерігається циліндр – знизу чи зверху – праве обертання залишається правим, ліве – лівим.

Група  $\infty/mmm$  відповідає згідно із симетрією нерухомому циліндрові (див. рис. 2.3) і позначається стрілкою з двома однаковими кінцями (рис. 2.11, *д* і 2.11, *е*). До цієї групи входять такі елементи точкової симетрії: одна вісь нескінченного порядку, одна поперечна й нескінченна множина поздовжніх площин симетрії, нескінченна множина поздовжніх осей 2 та центр симетрії. Таку симетрію має одноосьове механічне напруження стискання або розтягування, яка є тензорною величиною. Роль тензорів у фізиці твердого тіла розглянуто далі.

Симетрії групи  $\infty/m$  відповідає симетрія звичайної кулі (див. рис. 2.3): є центр симетрії і нескінченна множина осей нескінченного порядку та площин симетрії. Це симетрія тензорів нульового рангу, властива таким скалярним впливам, як гідростатичне стискання або однорідне нагрівання.

Група  $\infty/\infty$  містить нескінченну множину осей симетрії нескінченного порядку без площин і центра симетрії. На рис. 2.3 її подано своєрідною кулею, усі діаметри якої закручені по правому або лівому гвинту відповідно до правої або лівої енантіоморфної форми. Таку симетрію має обертання площини поляризації в ізотропному середовищі.

Тридцять дві точкові групи симетрії кристалічних багатогранників – це підгрупи семи граничних груп, як це наведено в табл. 2.3.

## 2.5. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами. Принцип Кюрі

Характерні ознаки фізичних властивостей кристалів – це їх анізотропія і симетрія. Властивості анізотропних кристалів, на відміну від ізотропних, виявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала можуть змінювати умови динамічної рівноваги його частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже, і його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі різних видів енергії й інформації.

Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією сформулював Непман так: *симетрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури*. Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

Принцип Неймана до конкретних (експериментальних) ситуацій застосував П. Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала. Тобто в системі *кристал – вплив* залишаються тільки їхні *загальні* елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути випадок накладання двох симетричних фігур одна на одну: при цьому створюється фігура, що має тільки ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур за заданого їх взаємного розміщення.

Отже, поняття симетрії розширюється. Симетрію розглядають як стан простору, характерний для середовища, у якому відбувається таке явище. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати:

- стан та побудову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);
- рух затравки зростаючого кристала відносно середовища, що його формує (або рух середовища відносно зростаючого кристала);
- вплив на вирощуваний кристал інших фізичних чинників.

Форма вирощеного кристала зберігає тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії кристала зовні зникає. Тобто зберігаються тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з елементами симетрії середовища. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації. Тому різним умовам кристалізації відповідають різні власні форми кристала. За надто відмінних фізико-хімічних

умов мінерали одного й того самого хімічного складу кристалізуються в різні структури (явище *поліморфізму*). Такими є, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, вуглецеві нанотрубки і т. ін.

Застосовуючи принцип Кюрі, особливого значення надають *зниклим елементам* власної симетрії певного об'єкта. Така «зникла» симетрія називається *дисиметрією*. За цією концепцією для передбачення нових явищ дисиметрія більш істотна, ніж сама симетрія. Шубников навів такий показовий приклад застосування законів кристалофізики для обґрунтування *піроелектричних* точкових груп симетрії: «Візьмемо, наприклад, кристал турмаліну, що, як відомо, має симетрію  $3m$  (одна вісь третього порядку і три пересічні по ній поздовжні площини симетрії  $m$ ). Відомо також, що турмалін за рівномірного нагрівання електрично поляризується, тобто в ньому виникає однорідне електричне поле, спрямоване вздовж осі  $3$  (піроелектричний ефект). Однорідне електричне поле в кожній своїй точці має симетрію  $\infty m$ . У розглянутому прикладі середовище, у якому виникає піроефект, – це турмалін. Однак турмалін не єдине середовище, що має цю властивість: піроефект можливий також і в інших середовищах (кристалах і текстурах), якщо за симетрією вони належать або до групи  $\infty m$ , або до однієї з десяти підгруп:  $1, 2, 3, 4, 6, m, 2m, 3m, 4m, 6m$  цієї групи «максимальної симетрії». Десять полярних груп кристалів, у яких можливий піроефект, так і називають – «піроелектричні групи».

Загальною властивістю всіх цих груп є те, що в них «немає» таких елементів симетрії, як *центр симетрії, поперечні площини симетрії (прості та дзеркальні) і нескінченна множина осей симетрії*, розміщених перпендикулярно і навкісно відносно існуючої осі. Сукупність цих *відсутніх* елементів симетрії і є тим, що Кюрі визначив як дисиметрію. Отже, можна стверджувати, що піроефект можливий у всіх середовищах, що мають зазначену дисиметрію.

Магнітні явища також не можна спостерігати у всіх точкових групах кристалів. Характеристична симетрія магнітного поля:  $\infty/m$ . Тому кристали зі спонтанною намагніченістю мають за своєю точковою симетрією бути підгрупами групи характеристичної симетрії:  $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}, 6/m, 4/m, 2/m, 1/m$ .

Одним з яскравих прикладів виявлення нових властивостей кристалів за дисиметрії варто вважати термоп'єзоелектричний ефект: появу піроелектричних властивостей у неполярних ацентричних кристалах у разі анізотропного обмеження деформацій. Часткове обмеження деформацій у 10 класах кристалів – «істинних п'єзоелектриках» – призводить до зниження симетрії електротеплового відгуку за рахунок анізотропії механічного впливу.

Ще один приклад дисиметрії, застосований у техніці, – електроіндукований п'єзо ефект. Без електричного поля електрична кераміка центросиметрична і немає п'єзо ефекту. Однак прикладене поле (вектор) індукуює у кераміці полярну вісь  $i$ , отже, індукуює п'єзоелектричний відгук. У кераміці під дією зовнішнього поля зникає «сферична симетрія» властивостей. У разі досить великої діелектричної проникності діелектрика (наприклад, у сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом) електроіндукований п'єзо ефект може бути рекордно великим.

Характерні приклади виявлення дисиметрії – ефекти, використовувані в недавно розроблених композитних п'єзоелементах типу «*Cymbal*» і «*Moonie*». П'єзоелектричні пластинки в цих елементах жорстко з'єднуються по краях із пружним металом, що перешкоджає виявленню поперечних п'єзодеформацій. У результаті в кілька разів зростає поздовжній п'єзо ефект.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть бути в ньому. Однак умови симетрії, які випливають з основного закону кристалофізики, через свою «абстрактну» природу вважаються тільки потрібними, але не достатніми для реалізації того чи того фізичного явища.

Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується в кристалах кубічної точкової симетрії 432, що, як видно з табл. 2.4, належить до точкових груп, що не мають центра симетрії. При цьому, втім, не враховується той факт, що в кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина  $\bar{P}$ , що не виключає наявності в цій групі центра симетрії.

Такий елемент симетрії, як інверсна площина  $\bar{P}$ , можна визначити і як точковий, і як трансляційний елемент симетрії. В останньому випадку він визначає переміщення елементарної комірки по гвинтових осях другого порядку, коли вона перед черговою заданою трансляцією повертається на  $180^\circ$ , визначаючи нейтрально полярні напрями в кристалі. Урахувати всі елементи симетрії, властивої цій точковій групі, можна тільки виходячи з аналізу повної симетрії кристала, зокрема й трансляційної. «Керування» властивостями кристалів використовують у техніці. Кристали з великим дисиметричним потенціалом досить чутливі до керувальних впливів і називаються *активними*. Такі активні діелектрики можуть перетворювати теплову й механічну енергію в електричну (і навпаки) безпосередньо в структурі твердого тіла. Тепер вважають, що поняття дисиметрії можна поглибити й уточнити. Про це свідчать дослідження в галузі еволюції біологічних об'єктів (наприклад, форм деяких раковин). Поряд зі зміною їх симетрії спостерігається «перетворення» зниклих елементів класичної симетрії в елементи *криволінійної* симетрії. Теорія переходу від прямолінійних осей і площин симетрії до елементів криволінійної симетрії (гомології)

у природних тілах організмів, кристалів, геологічних об'єктів дозволяє ученим висунути узагальнювальний принцип збереження симетрії в широкому її розумінні. Натепер у цьому напрямі робляться тільки перші кроки.

Таблиця 2.4.

Точкові групи симетрії кристалів

Елементи симетрії	Міжнародне позначення	Сингонії
1 $C$	$\bar{1}$	Триклінна
2 $m$ $2, m, C$	2 $m$ $2/m$	Моноклінна
$2^3$ $2, m^2$ $2^3, m^3, C$	222 $mm2$ $mmm$	Ромбічна
4 $4, 2^4$ $4, m, C$ $4, m^4$ $4, 2^4, m^5, C$ $\bar{4}$ $4, 2^2, m^2$	4 42 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $4 \bar{2} m$	Тетрагональна
3 $3, 2^3$ $3, m^3$ $\bar{3}$ $\bar{3}, 2^3, m^3, C$ 6 $3, m (\bar{6})$ $3, 2^3, m^4$ $6, 2^6$ $6, m, C$ $6, m^6$ $6, 2^6, m^7, C$	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	Тригональна       Гексагональна
$2^3, 3^4$ $2^3, \bar{3}^4, m^3, C$ $\bar{4}^3, 3^4, m^6$ $4^3, 3^4, 2^6$ $4^3, \bar{3}^4, 2^6, m^9, C$	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$	Кубічна

## 2.6. Кристалографічна та кристалофізична установки кристала. Індекси Міллера

Для дослідження зв'язку між властивостями і симетрією кристала потрібне співвіднесення орієнтації вирізаних з монокристала пластинок, брусків або дисків з елементами симетрії кристала. Таку операцію виконують за допомогою *установлення кристала*, обумовленого правилами вибору системи координат відносно елементів симетрії кристала. Зазвичай використовують дві установки – *кристалографічну* (у кристалографії та для дослідження електронних спектрів у фізиці напівпровідників і металів) та *кристалофізичну* (у кристалофізиці й фізиці діелектриків).

У кристалографічній установці осі координат вибираються паралельно напрямкам трансляцій просторової ґратки (див. рис. 2.7). При цьому осі кристалографічної системи координат можуть бути і не взаємно перпендикулярними – для кристалів, що належать до триклинної, моноклінної, ромбодричної або гексагональної сингоній.

Поряд із кристалофізичною системою координат, яка не для всіх класів кристалів ортогональна, для опису фізичних властивостей кристалів вибирають *ортогональну кристалофізичну* систему координат, осі якої позначають або через  $X$ ,  $Y$  і  $Z$ , або відповідно: 1, 2 і 3. При цьому за осі координат вибирають або осі симетрії, або нормалі до площин симетрії.

Наприклад, для моноклінної сингонії (табл. 2.4) вісь  $Y$  орієнтують по єдиній осі другого порядку, або ж напрямляють перпендикулярно до єдиної площини симетрії. Інші дві осі ( $X$  та  $Z$ ) вибирають довільно – за «прив'язкою» до найбільш розвинутих граней або ребер кристала.

У ромбічній системі кристалофізичні осі спрямовуються по осях другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії  $m$ . При цьому в класі  $mm2$  вісь симетрії визначають як вісь  $Z$ .

Для кристалів тетрагональної сингонії віссю  $Z$  служить вісь четвертого порядку. Осі  $X$  і  $Y$  у всіх точкових класах симетрії цієї сингонії (за винятком  $4$ ,  $\bar{4}$  і  $4/m$ , де її обирають довільно) орієнтуються уздовж осей другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії  $m$ .

У гексагональній системі вісь  $Z$  орієнтується уздовж осі симетрії найбільшого порядку. У класах  $3m$  і  $6m2$  вісь  $X$  напрямлена перпендикулярно до площини симетрії, а вісь  $Y$  – уздовж площини  $m$ . У класах  $3$ ,  $\bar{3}$ ,  $6$ ,  $\bar{6}$  і  $6/m$  осі  $X$  і  $Y$  обирають довільно, а в інших класах

симетрії, що належать до цієї системи, ці осі обирають уздовж осей другого порядку, за винятком класу 32, де вісь  $Y$  спрямовують перпендикулярно до  $m$ .

У кубічних кристалах за вісь  $Z$  беруть або вісь 2 (клас 23 і  $m\bar{3}$ ), або осі 4 і 4 (інші класи). Вісь  $X$  і  $Y$  орієнтують уздовж осей симетрії. Важливо відзначити, що у всіх випадках осі  $X$  і  $Y$  обирають так, щоб утворювалася *права* система координат.

Для просторових ґраток будь-якої симетрії як масштаб (одиничних відрізків) беруть цілі числа, кратні розмірам елементарної комірки ( $a_1, a_2, a_3$ ). Координати будь-якої точки кристала однозначно задаються символом напрямку.

*Кристалографічним напрямом* називають напрям прямої, що проходить принаймні через два вузли ґратки. Один з цих вузлів можна взяти як початок координат [000]. Кристалографічний напрям  $r$  (ряд вузлів ґратки) цілком визначають лежачим на ньому вузлом, найближчим до початку координат, і позначають символом  $[mnp]$ , де  $m, n, p$  – *індекси Міллера*. При цьому вектор  $R$ , що збігається з цим напрямом, можна записати як

$$R = ma_1 + na_2 + pa_3.$$

Незалежно від кутів між осями координат кристалографічні осі координат мають такі індекси Міллера: вісь  $X$  – [100], вісь  $Y$  – [010], вісь  $Z$  – [001]. Індекси *осей* записують у квадратних дужках.

Положення (орієнтацію) будь-якої грані кристала можна визначити, використовуючи відношення одиничних відрізків  $a, b, c$  до відрізків  $A, B, C$ , що відсікаються на осях цієї гранню (рис. 2.12). Сукупність відношень  $a/A, b/B$  і  $c/C$  завжди можна виразити відношенням цілих чисел  $a/A : b/B : c/C = h : k : l$ . Ці три числа –  $h, k$  і  $l$  – визначають положення будь-якої грані кристала, їх зазвичай називають *індексами Міллера граней* і записують у круглих дужках ( $hkl$ ). Наприклад, як показано на рис. 2.9,  $\delta$ , площину, перпендикулярну до просторової діагоналі куба, позначено символом (111).

За такого опису грань кристала визначають положенням одиничної нормалі  $n$  до неї, причому набір індексів Міллера являє собою компоненти вектора нормалі  $N$  до цієї грані щодо базису оберненої ґратки кристала  $b_1, b_2$  і  $b_3$ , названого також *взаємним базисом*, тобто

$$N = h b_1 + k b_2 + l b_3,$$

оскільки  $n_1 : n_2 : n_3 = A : B : C = 1/a : 1/b : 1/c$  (рис. 2.12).

**Обернена ґратка.** Поняття «обернена ґратка» було введено Гібсом. Уявлення про обернену ґратку використовують для



розв'язання всіх задач, пов'язаних із хвильовими процесами в кристалах, наприклад, для експериментального дослідження кристалічної структури рентгенографічним, нейтронографічним або електроннографічним методами. Обернену ґратку широко використовують у фізиці напівпровідників і металів для опису руху електрона в періодичній структурі. У такому випадку вводиться поняття про зони Брілюена.

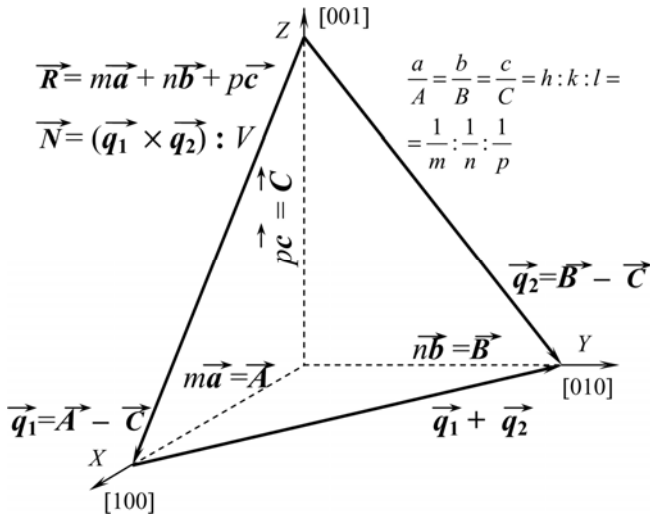


Рис. 2.12. До пояснення символу площини

Якщо звичайну «пряму» ґратку побудовано на векторах трансляцій  $a_1, a_2, a_3$ , то осі оберненої до неї ґратки  $b_1, b_2, b_3$  визначаються як векторні добутки:

$$b_1 = [a_2 \times a_3], b_2 = [a_3 \times a_1], b_3 = [a_1 \times a_2].$$

Можна задавати обернену ґратку і скалярними добутками:

$$(b_1 \cdot a_1) = (b_2 \cdot a_2) = (b_3 \cdot a_3) = 1,$$

$$\text{і } (b_1 \cdot a_2) = (b_1 \cdot a_3) = (b_2 \cdot a_3) = (b_2 \cdot a_1) = (b_3 \cdot a_2) = (b_3 \cdot a_1) = 0,$$

оскільки  $b_1 \perp a_2, b_1 \perp a_3, b_2 \perp a_3, b_2 \perp a_1, b_3 \perp a_2, b_3 \perp a_1$ .

Отже, за абсолютною величиною вектори  $b_1, b_2, b_3$  обернено пропорційні міжплощинним відстаням прямої ґратки :

$$|\vec{b}_1| = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}, \quad |\vec{b}_2| = \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}, \quad |\vec{b}_3| = \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}.$$

Пряма й обернена ґратки взаємно сполучені, тобто ґратка, побудована на векторах  $a_1, a_2, a_3$ , обернена відносно ґратки  $b_1, b_2, b_3$ , коли

$$|b_1| = (a_2 a_3 - \sin \alpha) / V, |b_2| = (a_3 a_1 - \sin \beta) / V, |b_3| = (a_1 a_2 - \sin \gamma) / V,$$

причому:

$$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma;$$

$$\cos \beta^* = (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / \sin \alpha \sin \gamma;$$

$$\cos \gamma^* = (\cos \alpha \cos \beta - \cos \alpha) / \sin \alpha \sin \beta,$$

де  $V$  – об'єм елементарної комірки прямої ґратки;  $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  – кути між осями оберненої ґратки.

У кристалофізиці дуже важливі правила установлення, тобто правила орієнтації елементів симетрії уздовж визначених осей координат, оскільки від цього залежить однозначність визначення символів напрямку і грані в кристалі.

На вибір додатних напрямів осей у кристалах накладаються певні умови. Так, для вивчення електричних властивостей піроелектричних кристалів за додатний напрям осі, що збігається з полярною віссю, вибирають той, з боку якого в разі нагрівання з'являються позитивні електричні заряди. Наприклад, у кубічній системі площину з нормаллю  $(4, -2, 1)$  (або з кристалографічного погляду площину, що відтинає відрізки  $(1, -2, 4)$  на осях куба) називають площиною  $(4, -2, 1)$ . Коми випускають  $\bar{1}$ , щоб не було плутанини, записують  $\bar{n}$  замість  $-n$ , одержуючи простіше позначення  $(4 \bar{2} 1)$ . Деякі приклади площин для кубічних кристалів показано на рис. 2.9.

Аналогічні позначення використовують для прямої ґратки, але щоб уникнути плутанини з індексами Міллера (для напрямів в оберненій ґратці), застосовують квадратні, а не круглі дужки. Так, просторова діагональ простої кубічної ґратки має напрям  $[111]$ , а в загальному випадку радіус-вектор  $R = ma_1 + na_2 + pa_3$  – напрям  $[mnp]$  відносно початку відліку.

Деякі позначення вказують не тільки одну сім'ю атомних площин, а й ті сім'ї атомних площин, що еквівалентні їм через симетрію кристала. Наприклад, у кубічному кристалі площини  $(100), (010)$  і  $(001)$  еквівалентні. У сукупності їх позначають як площини  $\{100\}$ . У загальному випадку для позначення площин  $(hkl)$  і всіх інших еквівалентних їм площин, виходячи із симетрії кристала, використовують символ  $\{hkl\}$ . Подібне правило застосовують і до напрямів: напрями  $[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$  у кубічному кристалі називають напрямками  $\langle 111 \rangle$ .

Поняття «обернена ґратка» в кристалографії введено переважно для опису періодичного розподілу відбивної здатності кристала відносно рентгенівських променів. Відбиття рентгенівських променів від площин структури кристала описується формулою Вульфа – Брега

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань для сім'ї паралельних площин відбиття;  $\theta$  – кут, додатковий до кута падіння (або до кута відбиття, відраховується від атомної площини);  $n$  – ціле число, яке характеризує порядок дифракційного спектра;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

З умов Вульфа – Брега випливає, що за постійної  $\lambda$  великій  $d$  відповідає малий кут  $\theta$ , тобто чим більша міжплощинна відстань, тим ближче напрям відбитих променів до напрямку падаючого пучка. Відбиття рентгенівських променів від нескінченно протяжних ідеальних кристалів мають бути точковими.

Існують три ґратки Браве всіх видів кубічної симетрії: примітивна, об'ємоцентрована і гранецентрична (див. табл. 2.1).

Вузли примітивної кубічної ґратки у вершинах кутів куба зображують атоми, іони, молекули або будь-яку повторювану структурну одиницю. Три типи площин відбиття показано на рис. 2.9. Відбиття від цих площин відбувається за найменших кутів від усіх можливих площин кубічного кристала, оскільки площини з великими значеннями індексів розміщуються ближче одна до одної. Кут  $\theta$  має більше значення відповідно до наведеної формули Вульфа – Брега (2.1).

Відстань кубічного кристала між площинами з індексами  $h$ ,  $k$  і  $l$  задається рівнянням:

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5},$$

де  $a$  – довжина ребра елементарної комірки.

Формула Вульфа – Брега випливає з умов дифракції хвиль на ґратці, відомих з оптики. Відповідно до дифракційної теорії пучок паралельних променів, падаючи під кутом  $\varphi_0$  на систему щілин, що повторюються на відстані  $a$  одна від одної, демонструє дифракційні максимуми інтенсивності під кутом  $\varphi$ , що задовольняють умову

$$a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = m\lambda,$$

або у векторній формі

$$(a \cdot (s - s_0)) = m\lambda,$$

де  $s$  – одиничний вектор у напрямі відбитого променя;  $s_0$  – одиничний вектор у напрямі падаючого променя;  $m$  – порядок спектра.

У випадку дифракції на тривимірній дифракційній ґратці з параметрами  $a, b, c$  мають бути дотримані три умови Лауе:

$$a(\cos\varphi - \cos\varphi_0) = m\lambda \text{ або } (a \cdot (s - s_0)) = m\lambda;$$

$$b(\cos\psi - \cos\psi_0) = p\lambda \text{ або } (b \cdot (s - s_0)) = p\lambda;$$

$$a(\cos\xi - \cos\xi_0) = q\lambda \text{ або } (c \cdot (s - s_0)) = q\lambda.$$

Трьома цілими числами  $m, p, q$  визначається порядок спектра. Вектор  $(s - s_0)$  спрямований по нормалі до площини відбиття  $(h k l)$ . У цьому можна переконатися, віднімаючи перше рівняння від другого:

$$((a/m - b/p)(s - s_0)) = 0.$$

Оскільки скалярний добуток цих двох векторів дорівнює нулю, то вектор  $(s - s_0)$  перпендикулярний до векторів  $a$  і  $b$ . Віднімаючи друге рівняння з третього, легко переконалися в його перпендикулярності  $c$ . Можна показати, що  $(s - s_0)$  – вектор оберненої ґратки для площин  $(h k l)$ . Отже, дифрагований промінь уздовж напрямку  $[mpq]$  з порядком відбиття  $n$  характеризується умовами:

$$m = nh, \quad p = nk, \quad q = nl.$$

Для введення поняття «зона Брілюена» рівняння Вульфа – Брега записують у вигляді

$$(k + G)^2 = k_2,$$

або  $2(kG) + G^2 = 0$ , де  $k$  – хвильовий вектор, причому  $|k| = 2\pi/\lambda$ ;  $G = 2\pi(hb_1 + kb_2 + lb_3)$  – вектор оберненої ґратки, помножений на  $2\pi$ .

## 2.7. Класифікація електротепломеханічних ефектів у діелектриках

Для стислого опису основних фізичних явищ у діелектриках простежимо, як змінюються їх властивості за різних зовнішніх впливів. Властивості будь-якої речовини можна розділити на чотири умовні класи: механічні, теплові, електричні й магнітні. Механічні властивості, що відображують внутрішні зв'язки між молекулами й атомами речовини, – пружність, міцність, твердість і в'язкість. Теплові властивості, обумовлені внутрішньою енергією руху молекул, атомів і валентних електронів, характеризуються тепловим розширенням, теплоємністю і теплопровідністю. Електричні властивості, обумовлені перенесенням і зміщенням електричних зарядів у речовині, – електропровідність, поляризація, поглинання енергії (втрати) і електрична міцність. Магнітні властивості, обумовлені упорядкуванням магнітних моментів електронів у речовині, у більшості діелектриків не відіграють особливої ролі (діелектрики зазвичай не феромагнітні). Особливої значущості і широкого застосування набули оптичні властивості

діелектриків, що загалом є окремим випадком електромагнітних властивостей, але в оптичному діапазоні частот.

Діелектричні кристали і текстурні, застосовувані в приладобудуванні й у пристроях електронної техніки, мають здебільшого анізотропію властивостей (інколи цю анізотропію створюють технологічно або індують полями). Тому виражати впливи різних факторів на властивості таких діелектриків потрібно з використанням тензорних параметрів.

Загальну класифікацію можливих ефектів у твердих тілах наведено в таблиці (див. «Вступ»). Деякі важливі ефекти, істотні для активних діелектриків, наведено в табл. 2.5. Основні рівняння цих ефектів записано в тензорній формі як співвідношення між скалярами, векторами і тензорами другого, третього і четвертого рангів.

Таблиця 2.5.

Електричні, механічні й теплові «відгуки» діелектрика на впливи зовнішніх полів і теплоти

Вплив	Відгук		
	Електричний	Механічний	Тепловий
Електричне поле $E_m$	Поляризація $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$	Електрострикція $x_{kl} = R_{kl} \chi_{mn} E_m E_n$	Діелектричні втрати $\Delta Q = \eta_{mn} E_m E_n$
	Електропровідність $j = \sigma_{nm} E_m$ Електричний пробій	Обернений п'єзоэффект $x_{kl} = d_{klm} E_m$	Електротепловий ефект $\Delta Q = \xi_m E_m$
Механічне напруження $X_{kl}$	Прямий п'єзоэффект $P_i = d_{ikl} X_{kl}$	Пружна деформація $x_{mn} = s_{mnl} X_{kl}$	Пружно-тепловий ефект $\Delta Q = g_{kl} X_{kl}$
Зміна температури $\Delta T$	Термічне розширення $x_{mn} = \alpha_{mn} \Delta T$	Термічне руйнування $X \rightarrow X_{кр}, x \rightarrow \infty$	Тепловбирання $\Delta Q = C \Delta T$ Плавлення $T \rightarrow T_{кр}, s_{mnl} \rightarrow \infty$

Із наведених у табл. 2.5 фізичних величин *скалярними* величинами («тензорами нульового рангу») є температура  $T$ , енергія  $Q$ , теплоємність  $C$ . Будь-яка скалярна величина характеризується *одним числом* і записується без індексів.

Напруженість електричного поля  $E$ , поляризованість  $P$ , густина електричного струму  $j$  – вектори, або *тензори першого рангу*. Іноді векторна величина характеризується модулем і спрямованістю, але тут задаються компоненти векторів – у вигляді трьох їх проєкцій на координатні осі; умовно ці проєкції записують як величини з *одним індексом*:  $E_i$ ,  $P_j$  та  $j_l$ , де  $i, j, l = 1, 2, 3$ .

Діелектрична проникність  $\epsilon_{ij}$ , провідність  $\sigma_{nm}$  й інші фізичні величини, що зв'язують у лінійному співвідношенні два вектори, є тензорами другого рангу і їхні компоненти мають уже два індекси. Крім цих двох «матеріальних тензорів», що описують властивості речовини, до тензорів другого рангу належить також прикладене ззовні механічне напруження  $X_{kl}$  і відгук на неї – механічна деформація  $x_{mn}$ .

Тензори другого рангу, що описують ті або ті властивості речовини, зазвичай симетричні: матриця, що їх характеризує, симетрична відносно головної діагоналі, тому максимальна кількість незалежних компонентів тензора другого рангу не перевищує шести.

Наведені в табл. 2.5 властивості кристалів і текстур описують тензорами вищого рангу – третього й четвертого. Їх компоненти записують відповідно з трьома і чотирма індексами (деякі властивості цих тензорів розглянуто далі). Тензором третього рангу є п'єзомодуль  $d_{ikl}$ , а тензором четвертого – пружна піддатливість  $s_{mnlk}$ .

### 2.7.1. Електричний вплив на активні діелектрики

Електричний вплив на діелектрик зумовлює ряд *оборотних* і *необоротних* фізичних явищ, причому не тільки електричних, але й механічних і теплових (табл. 2.5). З електричних відгуків відзначимо передусім поляризацію, унаслідок якої діелектрик здобуває питомий електричний момент, названий також поляризованістю  $P_n$ .

У першому наближенні величина поляризованості прямо пропорційна електричному полю  $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$ , де  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – електрична постійна, а  $\chi_{nm}$  – тензор діелектричної сприйнятливості (другого рангу).

Залежність  $P(E)$ , що характеризує явище поляризації, графічно показано на рис. 2.13, а. *Поляризація* – це оборотне явище, оскільки

після вимикання електричного поля в діелектрику зазвичай відновлюється неполяризований стан. У сильних електричних полях (рис. 2.13, *a*) пропорційність  $P$  і  $E$  порушується внаслідок діелектричної нелінійності, що може бути враховано залежністю  $\chi_{nm} = \chi_{nm}(E_m)$ . Найчастіше часто використовуваний параметр – це  $\epsilon_{nm}$  (діелектрична проникність), пов'язаний зі сприйнятливістю простим співвідношенням:  $\epsilon_{nm} = 1 + \chi_{nm}$ . Діелектрична нелінійність характеризується залежністю  $\epsilon(E)$ .

На процеси поляризації діелектриків зазвичай впливає зміна температури, унаслідок чого  $\epsilon_{nm} = \epsilon_{nm}(T)$ . Крім того, на змінній напрузі діелектрична проникність змінюється з частотою діючого на діелектрик поля:  $\epsilon_{nm} = \epsilon_{nm}(\omega)$ . Таким чином, цей найважливіший для діелектрика параметр, що характеризує електричну поляризацію, інколи виявляється складною функцією зовнішніх впливів  $\epsilon_{nm} = \epsilon_{nm}(\omega, T, E_m)$ . У випадку сегнетоелектриків-сегнетоеластиків справджується також залежність  $\epsilon_{nm}$  від механічної напруженості:  $\epsilon = \epsilon(X)$ , а для сегнетоелектриків з магнітним упорядкуванням – залежність  $\epsilon = \epsilon(H)$ .

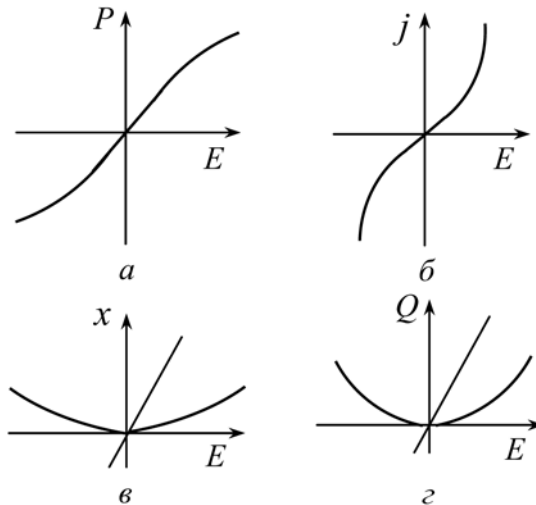


Рис. 2.13. Лінійні та нелінійні відгуки на електричний вплив на діелектрики: *a* – поляризація; *b* – електропровідність; *v* – п'єзоэффект і електрострикція; *z* – діелектричні втрати та електрокалоричний ефект

Друге за значущістю явище, що виникає у всіх діелектриках у разі впливу на них електричного поля (табл. 2.1), – **електропровідність**. Якщо електричне поле невелике, то густина виниклого струму пропорційна полю:  $j_n = \sigma_{nm}E_m$ , де  $\sigma_{nm}$  – тензор питомої об’ємної провідності (або просто провідності). Електропровідність належить до **явищ перенесення**, тобто до необоротних явищ.

У сильних електричних полях закон Ома порушується (рис. 2.1, б), оскільки  $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$ . Провідність діелектриків дуже сильно залежить від температури:  $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(T)$  (див. рис. 1.2, а), оскільки тепловий рух атомів або молекул зумовлює активацію нових носіїв заряду. У більшості діелектриків спостерігається також і частотна залежність  $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega)$ . Так само, як і діелектрична проникність, провідність діелектриків залежить від температури, частоти і напруженості електричного поля:  $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega, T, E_m)$ . На провідність **магнітних діелектриків** може істотно впливати магнітне поле і механічне напруження, зумовлюючи відповідно магніто- і тензорезистивний ефекти.

Зростання провідності в сильному електричному полі може порушити електричну міцність діелектрика (порушити стійкий стан з малою і незмінною в часі електропровідністю). Швидке зростання  $\sigma_{nm}(E_m)$  спричиняє **електричний пробій**, коли електричний струм за рахунок ударної іонізації електронів зростає в мільярди разів, руйнуючи діелектрик і перетворюючи його в провідник струму. Аналогічний механізм спостерігається за оптичного пробою прозорих діелектриків у разі імпульсного впливу лазерних пучків з великою густиною променевої потужності.

Розглянемо різні **механічні ефекти**, зумовлені дією електричного поля, прикладеного до діелектрика. У зовнішньому полі всіх діелектриків виникає електрострикція – деформація, пропорційна другому степеню електричного поля:

$$x_{kl} = R_{klmn}E_mE_n,$$

де  $R_{klmn}$  – тензор електрострикції. Такий **квадратичний електромеханічний ефект** помітно виявляється лише в сильних полях (рис. 2.13, в) і зумовлений механічним зміщенням електричних зарядів у діелектрику в процесі поляризації. Тому електрострикція, як і поляризація, – це оборотний ефект (з вимиканням поля деформація зникає). У деяких діелектриках особливої структури спостерігається так звана гігантська електрострикція, використовувана в новітній техніці прецизійного позиціонування (тобто в актуаторах).



У твердих діелектриках, що мають за рахунок внутрішніх електричних полів нецентросиметричну структуру, «електрострикційний» деформований стан буде основним і рівноважним без прикладеного поля. У цьому разі в зовнішньому полі спостерігається *лінійний електромеханічний ефект*, за якого деформація пропорційна першому степеню поля (непарний ефект):  $x_{kl} = d_{klm}E_m$ , де  $d_{klm}$  – тензор третього рангу, п'єзомодуль (див. табл. 2.5).

П'єзоелектричний ефект оборотний і лінійний: якщо  $E_m = 0$ , деформація  $x_{kl} = 0$ . Знак механічної деформації внаслідок п'єзоєфекту змінюється зі зміною полярності  $E_m$  (рис. 2.13, в). При цьому п'єзоелектричний ефект може виявлятися набагато сильніше, ніж електрострикція. Лінійний електромеханічний ефект зазвичай називають оберненим п'єзоєфектом (прямий п'єзоєфект виявляється в разі появи поляризації у процесі механічного стискання або розтягування кристала).

Таким чином, електромеханічний ефект, тобто деформація діелектрика, у разі впливу на нього електричного поля у загальному випадку складається з лінійної та квадратичної частин:

$$x_{kl} = d_{klm}E_m + R_{klmn}E_mE_n.$$

Лінійний ефект, зумовлений прямим п'єзоєфектом, виявляється тільки у твердих діелектриках нецентросиметричної структури, особливо помітний – у слабких електричних полях. Квадратичний ефект електрострикції спостерігається у всіх діелектриках, але в слабких електричних полях майже непомітний (за винятком сегнетоелектриків).

Крім електричних і механічних «відгуків», вплив поля на діелектрики приводить до теплових ефектів (див. табл. 2.5). Рівняння  $\Delta Q = \eta_{mn}E_mE_n$  характеризує ще один квадратичний по полю ефект – діелектричні втрати (рис. 2.13, г). Цей ефект являє собою необоротний перехід електричної енергії в теплову (докладніше діелектричні втрати описано в п'ятому розділі). У змінних електричних полях втрати в діелектрику спричиняються здебільшого інерційністю повільних механізмів поляризації, а також втратами на електропровідність. У постійному полі втрати зумовлені тільки електропровідністю (джоулева теплота). Як поляризаційні втрати, так і потужність джоулевих втрат пропорційні квадрату електричного поля.

Варто відзначити, що в піроелектричних кристалах можливий не тільки квадратичний, але й лінійний електротепловий ефект, за якого  $\Delta Q = \xi_m E_m$ . Як видно з формули, залежно від напрямку електричного поля  $E_m$  і власної полярності кристала можливе не тільки нагрівання, але й охолодження діелектрика в прикладеному електричному полі. Цей ефект обернений і називається електрокалоричним, а параметр  $\xi_m$  – електрокалоричною константою. У напівпровідниках лінійним електротепловим ефектом є ефект Пельтьє.

Таким чином, фізичні явища в активних діелектриках, спричинені впливом електричного поля (табл. 2.5), досить різноманітні. Одні з цих явищ (пов'язані з поляризацією) можливі тільки в діелектриках; інші ж (пов'язані з електропровідністю) у діелектриках виявляються мало. Деякі з явищ (електрострикція, втрати, поляризація) спостерігаються у всіх діелектриках, а деякі можливі лише в кристалах особливої структури (п'єзоефект, електрокалоричний ефект).

### 2.7.2. Механічний і тепловий впливи на активні діелектрики

**Механічний вплив** на діелектрик зумовлює не тільки появу пружної деформації  $x_{kl} = s_{mnl}X_{kl}$  ( $s_{mnl}$  – тензор пружної піддатливості), але й електричні і теплові ефекти (табл. 2.5). Особливі властивості мають нецентросиметричні діелектричні кристали: у них через вплив механічних напружень виникає прямий п'єзоефект – поляризованість, пропорційна механічній деформації:  $P_i = d_{ikt}X_{kl}$ . Отже, лінійний електромеханічний ефект (п'єзоефект) може бути як прямим, так і оберненим (рис. 2.13, в). Водночас квадратичний електромеханічний ефект (електрострикція) не має механоелектричного аналога: у діелектрику центросиметричної структури однорідні механічні напруження або деформації не можуть спричиняти електричну поляризацію.

Пружно-тепловий ефект  $\Delta Q = g_{kl}X_{klmn}$  ( $g_{kl}$  – пружно-тепловий тензор), коли механічна деформація діелектрика супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, також наведено в табл. 2.5. Величина цього ефекту зазвичай невелика.

**Тепловий вплив** на діелектрики змінює майже всі їх властивості, оскільки впливає і на діелектричну сприйнятливість, і на провідність, і на інші параметри, що характеризують електричні, механічні й теплові властивості. Але, крім змін параметрів матеріалу, зі зміною температури діелектрика виникають лінійні ефекти (табл. 2.5), описувані простими співвідношеннями з різними коефіцієнтами.

Під час нагрівання або охолодження діелектрик, як і будь-яка речовина, запасє або віддає деяку кількість теплоти, пропорційну зміні температури:  $\Delta Q = C\Delta T$ , де  $C$  – теплоємність;  $\Delta Q$  – зміна теплоти;  $\Delta T$  – зміна температури. *Неоднорідне нагрівання* діелектрика й утворення в ньому градієнта температур  $\text{grad}T_j$  приводить до перенесення теплоти (явище теплопровідності:  $\text{grad}Q_i = \lambda_{ij} \text{grad}T_j$ , де  $\lambda_{ij}$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\text{grad}Q_i$  – потік теплоти).

Зміна температури зумовлює також термopружні явища, наприклад, термічне розширення або стискання  $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$  (табл. 2.5), що спричинено асиметрією коливань атомів кристала, роль якої в коливальному процесі підсилюється з підвищенням інтенсивності теплових коливань ( $\alpha_{mn}$  – коефіцієнт термічного розширення).

Крім цих теплових і термopружних явищ, властивих усім кристалам, в активних діелектриках виникають інші теплоелектричні ефекти. У зоні контакту різних діелектриків і напівпровідників (а також металів) може виникнути термо-ЕДС; її величина залежить від різниці температур між двома контактами й розбіжності в роботі виходу електронів. За високих температур можливі термоелектронна і термойонна емісії з поверхні діелектриків. У діелектриках, на які тривалий час впливало електричне поле або опромінення, нагрівання зумовлює появу *термостимульованих струмів деполаризації*.

У деяких нецентросиметричних кристалах у разі зміни температури спостерігається *піроелектричний ефект*: виникає електрична напруга, полярність якої змінюється залежно від того, нагрівається кристал чи охолоджується:  $E_i = q_i\Delta T$ , де  $q_i$  – компонента вектора піроелектричного коефіцієнта (табл. 2.5). Піроелектрика обумовлена наявністю спонтанної (самочинної) поляризації в таких кристалах (*піроелектриках*). За певних граничних умов (їх розглянуто в сьомому розділі) піроелектрика може виникати у всіх нецентросиметричних кристалах. У рівноважному стані за незмінної температури електричне поле, що супроводжується спонтанною поляризацією, не виявляється, оскільки воно екранується електричними зарядами, що надходять до піроелектрика із зовнішнього середовища або з кристала за рахунок його електропровідності. Однак у разі зміни температури змінювана спонтанна поляризованість не встигає самокомпенсуватися, унаслідок чого і спостерігається піроелектр.

Повною мірою табл. 2.5 справедлива тільки для полярних (активних) діелектриків. З підвищенням величин полів більше від деякого порога відбувається необоротна зміна агрегатного стану діелектриків: електричний пробій, механічне руйнування, плавлення, сублімація або їх якась сукупність (табл. 2.5).

Пружні, теплові й електричні властивості *піроелектричних кристалів* взаємозалежні. Діаграму цих зв'язків у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 2.14. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують дев'ять лінійних ефектів, можливих у полярних кристалах. Три лінії цієї діаграми, що з'єднують вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображають теплові, електричні і механічні взаємодії. Лінія, що з'єднує праві вершини трикутників, символізує співвідношення  $\Delta Q = C\Delta T$ , що описує зв'язок основних

теплових параметрів кристала. Лінія, що з'єднує верхні вершини трикутників, вказує на зв'язок електричних параметрів кристала в разі індукованої поляризації  $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$ . У лівих вершинах діаграми відображено механічні властивості кристала  $X_{kl} = c_{klmn} x_{mn}$  – закон Гука ( $c_{klmn}$  – тензор пружної жорсткості).

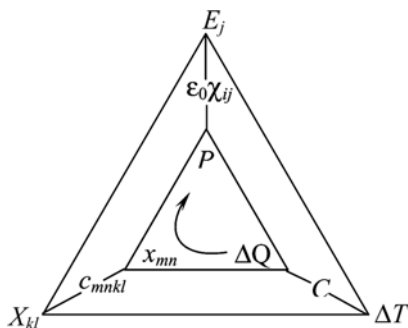


Рис. 2.14. Діаграма зв'язку теплових ( $\Delta T$ ,  $\Delta Q$ ), електричних ( $P$ ,  $E_j$ ) та механічних ( $X_{kl}$ ,  $x_{mn}$ ) властивостей полярного діелектрика

Шість сторін трикутників діаграми символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала. Зокрема, нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення  $x_{mn} = \alpha_{mn} \Delta T$  та ін. Залежно від того, як реалізується процес, – адіабатично ( $\Delta Q = 0$ ) чи ізотермічно ( $\Delta T = 0$ ), а також у яких механічних умовах перебуває кристал: чи «вільний» він ( $X_{kl} = 0$ , тобто дозволені деформації) або ж «затиснутий» ( $x_{mn} = 0$ , заборонені деформації), – термопружні ефекти можна описувати різними лінійними співвідношеннями. При цьому можлива й різна спрямованість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій  $x_{mn}$  або напруг  $X_{mn}$ ), або, навпаки, первинним впливом може бути механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягування кристала він має охолоджуватися, а під час стискання – нагріватися).

Ліва частина діаграми (рис. 2.14) відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація  $x_{mn}$  (кристал «вільний») або механічне напруження  $X_{mn}$  (кристал «затиснутий»), то електричними відгуками на цей вплив для розімкнутого кристала буде поява електричного поля відповідно  $E_i = h_{imn} x_{mn}$  та  $E_i = g_{ikl} X_{kl}$ . Для короткозамкнутого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості  $P_j = e_{jmn} x_{mn}$  або  $P_j = d_{jkl} X_{kl}$  (докладніше це

розглянуто в цьому розділі). Отже, залежно від граничних умов прямиї п'єзоелектричні ефекти описуються чотирма лінійними співвідношеннями.

Оберненому п'єзоелектричному ефекту відповідають аналогічні співвідношення: первинне збурювання у цьому разі є електричне поле (для розімкнутого кристала) або поляризація (для короткозамкнутого), а відгуки також визначаються двома граничними механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

Права частина діаграми (рис. 2.14) характеризує електротеплові ефекти в полярному кристалі. Піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну природу. Залежно від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо  $\Delta T = 0$ , або адіабатичний, якщо  $\Delta Q = 0$ ), а також від електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації наведеного рівняння піроефекта (табл. 2.5):

$$P_i = p_i \Delta T, P_i = p'_i \Delta Q, E_j = q'_j \Delta T, E_j = g_j \Delta Q.$$

Електрокалоричний ефект, очевидно, обернений до піроелектричного і також може бути описаний чотирма різними лінійними співвідношеннями залежно від граничних умов.

Один з важливих наслідків зв'язку електричних, теплових і пружних ефектів у полярних кристалах – поява вторинних («помилкових») ефектів, шлях яких можна простежити за наведеною діаграмою. Наприклад, у п'єзоелектриках можна спостерігати вторинний піроефект (шлях якого позначено стрілкою усередині діаграми на рис. 2.14 і який у дійсності спостерігається за певних граничних умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоелектричний ефект. Інший наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкнутого піроелектрика  $C^E$  відрізняється від теплоємності  $C^P$  розімкнутого кристала; різними виявляються і теплоємності вільного ( $C^X$ ) та механічно затисненого ( $C^Y$ ) кристалів. Так само пружні постійні в законі Гука для полярного кристала залежать від того, чи кристал короткозамкнений ( $c_{klmn}^E$ ), чи розімкнений ( $c_{klmn}^P$ ), а також від того, досліджується залежність  $X_{kl}(x_{mn})$  в ізотермічних ( $c_{klmn}^T$ ) або адіабатичних ( $c_{klmn}^S$ ) умовах.

## 2.8. Оптичні ефекти в активних діелектриках

Останніми роками в техніці зв'язку, приладобудуванні, електроніці й обчислювальній техніці дедалі більшою мірою освоюють оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. В оптичних пристроях, поряд з напівпровідниками, широко застосовують різні діелектрики, зокрема діелектрики з керованими оптичними параметрами. Фізичні явища, використовувані при цьому, досить різноманітні (рис. 2.15). В основі цих явищ лежить залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від напрямку поширення в них світла (анізотропія), а також реакція діелектрика на вплив зовнішніх полів і світлового випромінювання.

Оптична анізотропія – наслідок анізотропії електронної структури кристала, що, у свою чергу, визначається симетрією і фізичними властивостями діелектрика. Оптична анізотропія може бути як *природною* (властивою рівноважному станові кристала), так і *індукованою* зовнішніми полями – електричним, механічним або тепловим. При цьому інтенсивність світла може не мати принципового значення або ж навпаки, відігравати визначальну роль.

Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлені природною анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями рідиннокристалічного стану.

Крім того, в активних діелектриках, як і в звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

### 2.8.1. Оптичні ефекти, зумовлені природною анізотропією діелектрика

Багато важливих оптичних явищ відбуваються тільки в анізотропних середовищах, і частину з них зумовлено природною анізотропією діелектричних кристалів і текстур. Однак найважливіша властивість анізотропного середовища – це *поляризація світла*. Природне світло зазвичай не поляризоване, але коли воно поширюється в анізотропному діелектрику, електромагнітні хвилі збуджують вторинні осциляції, інтенсивність і поляриність яких визначаються анізотропією середовища, унаслідок чого світло здобуває поляризацію. У лінійно поляризованій хвилі коливання електричного вектора відбуваються в одній площині. Кругова поляризація світла виникає в разі додавання взаємно перпендикулярних

лінійно поляризованих хвиль однакової амплітуди. У випадку різних амплітуд цих хвиль світло, що проходить через анізотропний діелектрик, виявляється поляризованим еліптично.

Крім поляризації світла, що проникає або відбивається, в анізотропних оптичних середовищах відбуваються інші оптичні явища, важливі для технічного використання цих матеріалів (рис. 2.15). **Подвійна променезаломлюваність** виникає в анізотропних діелектриках унаслідок того, що показник переломлення світла залежить від напрямку його поширення й поляризації. Світло, що падає на оптично ізотропні середовища (скло, кубічні кристали, нетекстуровані полімери), відбивається й переломлюється за звичайними законами оптики. У випадку анізотропних середовищ (низькосиметричних кристалів, оптично анізотропних текстур і т. ін.) це справедливо лише для падіння світла вздовж головних оптичних осей кристала. Світлова хвиля, що падає під кутом до оптичної осі, індукує в анізотропному середовищі дві хвилі, поляризовані перпендикулярно одна до одної. В одноосьових кристалах швидкість однієї з цих хвиль («звичайної» хвилі) не залежить, як і в склі, від напрямку її поширення. Однак швидкість іншої («незвичайної») хвилі змінюється залежно від напрямку, що й приводить до двозаломлення. У двосьових кристалах швидкість обох хвиль залежить від напрямку їх поширення і також спостерігається двозаломлення. Його можна індукувати і в ізотропних середовищах електричним полем або механічною деформацією, що перетворюють ізотропне середовище в оптично анізотропне.

**Дихроїзм** – властивість анізотропних середовищ по-різному поглинати світло різної поляризації. Дихроїзм низькосиметричних кристалів і середовищ виявляється і в тому, що світло, яке поширюється в різних напрямках, може мати різні значення коефіцієнта поглинання. Отже, від напрямку поширення світлової хвилі залежить не тільки коефіцієнт переломлення, але й коефіцієнт поглинання оптичних хвиль. Це явище зумовлено дисперсією (частотною зміною) показника переломлення, що в анізотропному середовищі відбувається в різних частотних діапазонах – залежно від напрямку поширення світла і його поляризації. Дихроїзм (у загальному випадку – плеохроїзм) пояснюється *анізотропією поглинання* світла.

Унаслідок залежності дисперсії світла від поляризації (або від напрямку поширення світла) в анізотропному дихроїчному середовищі виникає анізотропне забарвлення кристала або оптичної текстури, що використовується, наприклад, для одержання кольорових зображень на плоских екранах. Як і двозаломлення, дихроїзм використовують для одержання лінійно поляризованого світла з неполяризованих світлових пучків (з цієї метою зазвичай застосовують дихроїчні полімерні плівки – поляризатори). Дихроїзмом деяких кристалів і текстур можна керувати за допомогою зовнішніх полів.

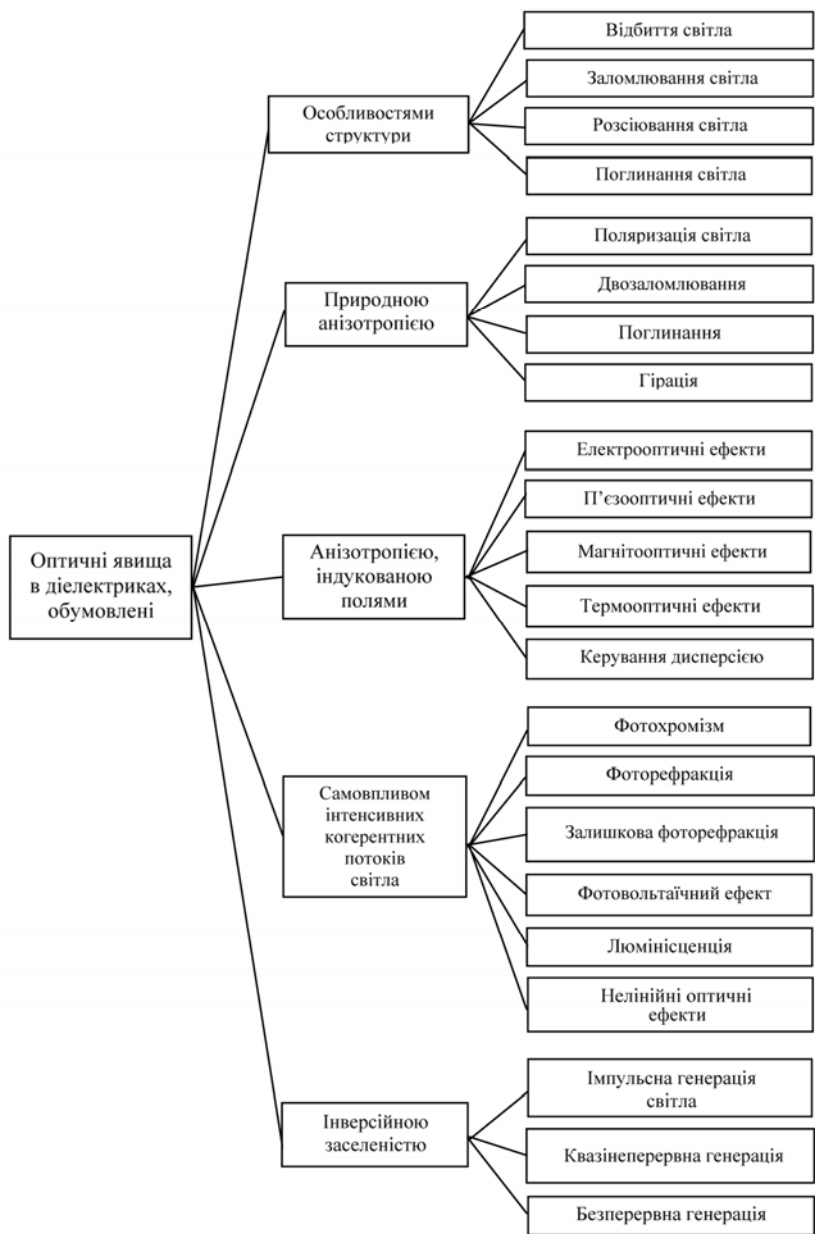


Рис. 2.15. Класифікація оптичних ефектів в активних діелектриках



*Гірація*, або обертання площини поляризації світла, ще один приклад оптичних ефектів в анізотропних кристалах. Площина коливання поляризованого світлового променя в міру поширення його в оптично активному кристалі залежить від довжини шляху оптичного променя в кристалі та від структури кристала. Найбільшу оптичну активність мають рідинні кристали. Гірація пояснюється асиметрією електронної побудови оптично активного середовища: поляризація світлового променя вимушено слідує за «гвинтовим» структурним розташуванням зв'язаних у молекулах електронів вторинних осциляторів, які збуджуються в кристалі прохідним світлом. У деяких кристалах гірація може виникати або змінюватися в зовнішніх (керувальних) полях.

### **2.8.2. Вплив зовнішніх полів на оптичні властивості діелектриків**

Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля керують оптичними властивостями діелектриків (рис. 2.15). Якщо керувальне поле електричне, відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що викликають деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища. Наприклад, до електрооптичних ефектів належить відкрите порівняно недавно в Україні явище *електрогірації* – обертання площини поляризації світла в прикладеному електричному полі. При цьому електрично керована оптична активність може бути як лінійною, так і квадратичною й використовується для дослідження зміни симетрії в кристалах під час фазових переходів, а також у деяких оптичних пристроях.

Електричне керування дихроїзмом широко застосовують у різних галузях оптоелектроніки. У рідинних кристалах з барвниками цей ефект використовують для кольорового телебачення з плоским екраном. Близький до електродихроїзму електрохромний ефект – електричне керування коефіцієнтом поглинання світла. У прозорих полікристалічних сегнетоелектриках (оптично прозорій кераміці типу цирконату-титанату свинцю-лантану – ЦТСЛ) електрохромний ефект зумовлюється розсіюванням світла на стінках сегнетоелектричних доменів. Без поля світло розсіюється на доменах і тому кераміка непрозора, електричне поле приводить до орієнтації і злиття доменів та до «просвітлення» оптичної кераміки. Електрохромний ефект використовують не тільки для модуляції світла в різних оптичних приладах, але й, наприклад, для світлозахисних окулярів з електричним керуванням прозорістю.

Найважливіші електрооптичні ефекти – ефекти Покельса і Кера (лінійний і квадратичний). Ефект Кера, як і електрострикція, спостерігається в будь-яких діелектриках, у той час, як ефект Покельса – тільки в нецентросиметричних кристалах (подібно до п'єзоэффекту). Обидва ефекти широко використовують у техніці оптичного зв'язку й приладобудуванні для модуляції, перемикання та інших видів електричного керування світловими сигналами. Електричне поле змінює також коефіцієнт відбиття світла; електровідбиття – один із сучасних методів дослідження в кристалах їхніх оптичних і динамічних властивостей.

П'єзооптичні (або пружно-оптичні) явища виникають унаслідок деформації різних діелектриків. У разі неоднорідної деформації оптично ізотропна речовина (скло або полімер) набуває анізотропних властивостей, а в анізотропних кристалах деформація змінює їхні оптичні параметри. Тому в деформованих діелектриках змінюються умови поширення світла, що можна використовувати з метою керування. Відповідні *п'єзооптичні коефіцієнти* досить високі для кристалів з високою пружною піддатливістю – сегнетоеластиків і параеластиків. Створюючи в них пружні хвилі (у динамічному режимі цей ефект звичайно називають акустооптичним), можна змінювати напрям поширення світлового променя. Хвилі деформацій великої амплітуди служать своєрідною дифракційною ґраткою. Змінюючи частоту й амплітуду пружних хвиль, можна керувати напрямом поширення світлового пучка (одержувати просторове сканування), що знаходить застосування в обчислювальній техніці й інших сферах електроніки. Відповідний науково-технічний напрям *акустооптика* використовує дифракцію світла на пружних хвилях, що поширюються в кристалі як для дослідження властивостей анізотропних кристалів, так і для розроблення технічних приладів – дефлекторів, сканерів, перестроюваних оптичних фільтрів та ін.

Магнітні впливи на прозорі діелектрики досліджують і використовують у *магнітооптиці*. Під дією магнітного поля спостерігається *магнітогірація* (ефект Фарадея), коли площина поляризації лінійно поляризованого світла обертається під дією магнітного поля, причому кут повороту залежить від величини поля, довжини шляху світлового променя в діелектрику і властивостей діелектрика. Причиною магнітогірації є зміна в магнітному полі електронних властивостей діелектрика, унаслідок чого оптичний показник переломлення стає різним для світла різної поляризації.

Крім ефекту Фарадея, у магнітооптиці досліджують і знаходять технічне застосування лінійний та квадратичний магнітооптичні ефекти, магнітодихроїзм та інші явища, аналогічні електрооптичним. У напівпровідниках і діелектриках з підвищеною провідністю спостерігається також фотомагнітний ефект – поява фото-ЕДС у разі висвітлення кристала в магнітному полі.

Зміни оптичних властивостей відбуваються також у температурному полі в неоднорідно нагрітих шарах діелектриків. Відповідні термооптичні ефекти особливо сильно виявляються (і знаходять застосування) у рідинних кристалах. На їх основі ґрунтується термографія та індикація високочастотних випромінювань: деякі рідинні кристали змінюють забарвлення вже за досить невеликої зміни температури, причому колірне зображення на плівці рідинного кристала відповідає досліджуваному тепловому полю.

### **2.8.3. Оптичні ефекти, що залежать від інтенсивності світла**

Під дією інтенсивного світла в деяких діелектриках змінюється коефіцієнт оптичного поглинання (*фотохромний ефект*), унаслідок чого в освітлюваній частині діелектрик змінює прозорість і забарвлення. Спектр оптичного поглинання фотохромного діелектрика змінюється під дією світлових квантів у процесі фотохімічних реакцій, перебудови валентних зв'язків між атомами і появи центрів поглинання (неорганічні речовини) або через зміну конфігурації молекул (органічні речовини). З різних фотохромних матеріалів найчастіше використовують силікатні стекла з домішками галогенідів срібла або спеціальні полімери.

Фотохромний ефект оборотний і не потребує проявлення зображення. Час фотозаписування може бути як великим (до  $10^5$  с), так і малим (до  $10^{-8}$  с). Час збереження зображення також досить розрізняється для різних фотохромних матеріалів. «Стирання» фотохромного запису можна досягти простим прогріванням діелектрика.

Прозорість фотохромних діелектриків автоматично змінюється залежно від інтенсивності і тривалості освітлення: наприклад, чим яскравіше світло, тим менш прозорим стає матеріал (ефект «автоматичної штори»). Крім таких очевидних технічних застосувань, як світлозахисні окуляри і вікна з керованою прозорістю, фотохромні матеріали використовуються в приладобудуванні й обчислювальній техніці (у деяких пристроях для оброблення й записування оптичної інформації).

Ефект *фоторефракції* полягає в тому, що в досить інтенсивному світлі, яке генерує лазер, змінюється оптичний коефіцієнт заломлення в місцях підвищеного рівня освітленості. У потужних імпульсах лазерного випромінювання під дією фоторефракції відбувається самофокусування лазерного пучка, що поширюється в діелектрику. У центрі променя напруженість світлового електричного поля вища і тому вищий коефіцієнт оптичного заломлення (який збільшується з напруженістю поля).

Для оптоелектроніки великий інтерес становить ефект залишкової фоторефракції, який характерний тільки для ацентричних кристалів у лазерних полях невисокої і середньої потужностей. Суть цього явища полягає в тому, що під впливом світла з енергією фотонів, яка перевищує порогову, на домішках або іонах змінної валентності (зокрема, ніобію в кристалі, наприклад, в ніобаті літію) відбувається перерозподіл електричних зарядів, який локально змінює внутрішнє електричне поле. За допомогою електрооптичного ефекту виявляються відповідні локальні зміни коефіцієнта заломлення. Індуковане світлом «оптичне ушкодження» може залишатися в кристалі тривалий час; воно стирається прогріванням або суцільним засвітленням кристала потоком фотонів з надпороговою енергією. Залишкову фоторефракцію використовують для зворотного записування оптичної інформації в об'ємі кристала, наприклад у вигляді голограм.

**Фотовольтаїчний ефект** полягає в тому, що в деяких кристалах під час освітлення (у домішковій або власній області спектра) світло генерує стаціонарний фотовольтаїчний струм, якщо електроди, нанесені на діелектрик, замкнуті. Якщо електроди розімкнуті, на кристалі виникає фотовольтаїчна напруга. У сегнетоелектриках ця напруга досягає  $10^4 - 10^5$  В, тобто спостерігається аномальний фотовольтаїчний ефект. Механізм цього ефекту зумовлено фотоелектронними переходами (зазвичай з домішкових рівнів у зону), причому наявність внутрішнього поля в околі домішкових атомів спричиняє високу енергію фотоелектронів.

**Люмінесценція** виникає в деяких діелектриках і напівпровідниках у вигляді вторинного випромінювання світла, частота якого менша від частоти світла опромінення. Фотолюмінесценція зумовлена наявністю у діелектриках домішкових центрів, які поглинають фотони падаючого світла з частотою  $\nu$ , що збуджує в діелектрику нестационарні електронні стани. Потім відбувається релаксація цих станів і емісія квантів вторинного світла за частоти  $\nu' < \nu$ . Наприклад, кристал або полімер, який поглинає височастотне (невидиме) ультрафіолетове випромінювання, може випромінювати внаслідок цього світло у видимому діапазоні. Коли вторинне випромінювання відбувається безпосередньо під час опромінення діелектрика більш жорстким випромінюванням, описане явище називається флуоресценцією. Якщо ж вторинне випромінювання відбувається зі значною часовою затримкою, то ефект називається фосфоресценцією. Обидва ці ефекти використовують у техніці.

Люмінесценція може бути наслідком не тільки опромінення. Джерелом енергії вторинного випромінювання можуть бути електричне поле (**електролюмінесценція**), пружні хвилі в кристалі (**акустолюмі-**

*несценція*), опромінення інтенсивними частинками, хімічні реакції в речовині і т. ін. Механізм випромінювання світла люмінофорами являє собою квантові переходи в багаторівневих системах: джерело збудження надає електронам деяких атомів люмінофора збудженого стану – метастабільного. Повернувшись на основний рівень, електрони випромінюють кванти світла й спричиняють люмінесценцію.

Принцип дії квантових генераторів електромагнітних хвиль (лазерів в оптичному діапазоні та генераторів НВЧ діапазона) близький до явища люмінесценції. Однак випромінювання квантового генератора – результат узгодженого вимушеного випромінювання електромагнітних хвиль у всьому об'ємі активної речовини й тому на відміну від люмінесценції має велику когерентність. У створюваних при цьому надзвичайно високих густинах світлового потоку напруженість електричного поля вища за  $10^8$  В/см. Такі поля порівнянні з величиною полів у молекулах і атомах, у результаті чого в прозорих речовинах (спеціальних діелектричних і напівпровідникових середовищах) спостерігається залежність коефіцієнта переломлення від напруженості електричного поля.

До *нелінійних оптичних* явищ належить велика сукупність оптичних взаємодій, що спостерігаються в тих випадках, коли оптичні поля одного або декількох лазерних пучків, які поширюються в матеріалі, досить великі, пропорційні добуткові двох або декількох взаємодіючих полів. Ці нелінійні поля поляризації випромінюють на кратних частотах або на неперервно параметрично змінних частотах, амплітуда яких зростає пропорційно збільшенню довжини когерентної взаємодії, тобто за умови оптичного узгодження фаз.

Отже, забезпечуються генерація гармонік основного випромінювання (у разі використання квадратичної та кубічної нелінійностей), сумарних та різницевих частот, сполучення фаз, перетворення хвильового фронту, оптична бістабільність й перемикування, параметричне плавне перетворення частоти і т. ін. Крім того, до нелінійної оптики належать спектральні ефекти типу когерентного комбінаційного антистоксового розсіювання або вимушеного розсіювання Мандельштама – Брілюена. Усі ці ефекти окремо й у сукупності створюють можливість розробляти багато різноманітних нелінійно-оптичних пристроїв і систем.

Виятково важливого застосування набувають оптичні ефекти в рідинних кристалах.

### 3. Фізичні основи поляризації діелектриків

#### 3.1. Вектори електричного поля, індукції та поляризованості

Найважливіша властивість діелектриків – *електрична поляризація*. В активних діелектриках поляризація не тільки індукується прикладеним ззовні електричним полем, але й може існувати спонтанно (самовільно), що зумовлено існуванням у них внутрішньокристалічного електричного поля. Електричні заряди в структурі діелектриків зв'язані дуже сильно, й тому концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. Тому надалі, розглядаючи поляризацію діелектриків, для спрощення будемо вважати, що електрична провідність діелектрика  $\sigma = 0$ .

Оскільки *електроіндукована поляризація* відбувається під дією зовнішнього електричного поля, то електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, *зміщуються* з рівноважного стану, унаслідок

чого в діелектрику індукується *електричний момент*:  $M = \sum_{i=1}^N q_i x_i$ , де

$N$  – кількість заряджених частинок діелектрика;  $q_i$  – електричний заряд  $i$ -ї частинки;  $x_i$  – зміщення цього заряду з рівноважного стану під дією електричного поля  $E$ . Одиниця виміру електричного моменту – кулон-метр:  $[M] = [\text{Кл} \cdot \text{м}]$ .

*Об'ємну густину* електричного моменту називають *поляризованістю*:  $P = M/V$ , де  $V$  – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця виміру поляризованості  $P$  – кулон на квадратний метр ( $\text{Кл}/\text{м}^2$ ). Вона відповідає й іншому визначенню поляризованості як густини *поверхневого пов'язаного заряду* на електроді поляризованого діелектрика (рис. 3.1, а).

Поляризованість (яку часто, але не зовсім точно, називають *поляризацією*) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища *напруженість електричного поля*, що визначається виразом  $E = U/l$ , де  $U$  – електрична напруга, прикладена до діелектрика;  $l$  – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля  $E$  – вольт на метр ( $\text{В}/\text{м}$ ).

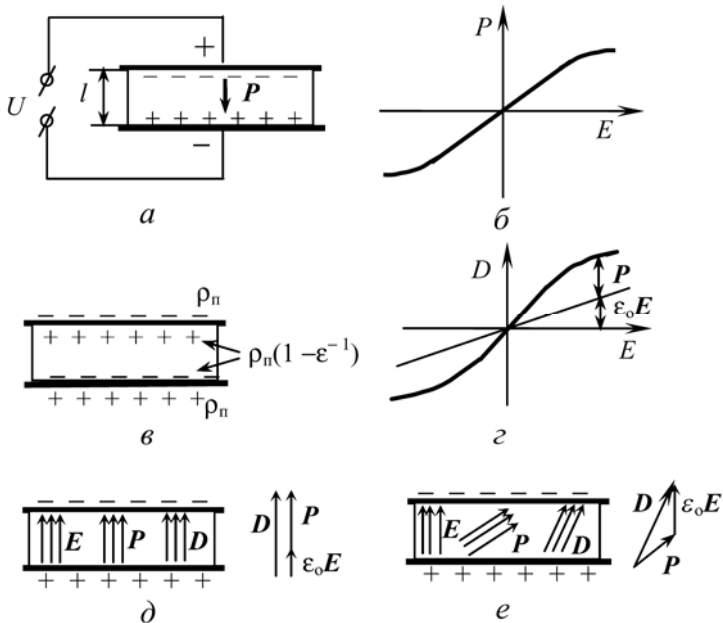


Рис. 3.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

У загальному випадку залежність  $P(E)$  може бути складною (рис. 3.1, б), але для більшості діелектриків, якщо електричне поле мале, зв'язок  $P$  та  $E$  можна вважати лінійним:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (3.1)$$

де  $\chi$  – діелектрична сприйнятливість (безрозмірний параметр). Для вакууму  $\chi = 0$ , для більшості діелектриків  $\chi = 0,5 - 10$ , у різних кристалах  $\chi = 10 - 1000$ . Параметр  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м називають *електричною постійною*, котра в системі СІ узгоджує розмірності  $P$  та  $E$  (Ф – фарада – одиниця електричної ємності; Ф = Кл/В).

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – *електрична індукція*:

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (3.2)$$

Індукцію визначають у тих самих одиницях, що й поляризованість:  $D = \text{Кл/м}^2$ ; вона характеризується також поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами подати як електричний конденсатор (рис. 3.1, в), то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладках цього конденсатора:  $D = \rho_n$ , у той час, як поляризованість  $P$  стосується тільки

частини повного заряду, що зв'язана зарядами протилежного знака, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика:

$$P = \rho_n (1 - \varepsilon^{-1}),$$

де  $\rho_n$  – густина поверхневого електричного заряду на електродах. Параметр  $\varepsilon$  вводиться як коефіцієнт пропорційності електричної індукції і напруженості поля:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.3)$$

Безрозмірний параметр  $\varepsilon$  – *відносна діелектрична проникність*, що зв'язана з *діелектричною сприйнятливістю*  $\chi$  простим співвідношенням:  $\varepsilon = 1 + \chi$ .

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (3.2) і (3.3) порушуються через те, що стає істотною діелектрична *нелінійність* (рис. 3.1, з):  $\varepsilon = \varepsilon(E)$ , оскільки  $\chi = \chi(E)$ . Нелінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки в разі впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів:  $10^8 - 10^{10}$  В/м (у той час, як електрична міцність  $E_{пр}$  твердих діелектриків менша:  $E_{пр} = 10^7 - 10^9$  В/м). Отже, у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно виявитися нелінійність. Однак нелінійність деяких матеріалів – сегнетоелектриків – нелінійність може виявитися великою вже в полях  $10^6$  В/м, тобто в електричних полях, значно менших, ніж напруженість електричного пробію  $E_{пр}$ .

Нелінійність особливо велика нижче від точки Кюрі сегнетоелектриків, де вона зумовлюється переполаризацією доменів – ділянками з однаково спрямованою спонтанною поляризацією. Діелектрична нелінійність – фізична основа для сучасних і перспективних застосувань сегнетоелектричних матеріалів в електроніці.

Крім того, діелектрична нелінійність – одна з важливих технічних характеристик сучасних *електрострикційних матеріалів*, що виготовляються із сегнетоелектричної кераміки з розмитим фазовим переходом і великою діелектричною проникністю ( $\varepsilon > 10^4$ ). Залежність  $\varepsilon(E)$  виявляється в них уже за напруженості поля  $10^5$  В/м.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність  $\varepsilon(E)$  або  $\chi(E)$  доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + \dots \quad (3.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях  $E$  стають нульовими, оскільки залежність  $\varepsilon(E)$  парна. Зважаючи на швидкозбіжність ряду (3.4), можна співвіднести параметр  $\varepsilon_2$  з диференціальним параметром діелектричної нелінійності  $N_\varepsilon$ :



$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_2 E^2; \quad N_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E}; \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2E} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_\varepsilon}{2E}.$$

Що стосується *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені в рівнянні (3.4). Зважаючи на швидкозбіжність ряду (3.4), досить враховувати тільки коефіцієнт  $\varepsilon_1$ , за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \quad \varepsilon_1 = \partial \varepsilon(E) / \partial E = \varepsilon N_\varepsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрікristалічного поля  $F$  (зв'язаного з полем  $E$ ) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість  $\alpha$* .

На відміну від більшості діелектриків – електроізоляційних матеріалів, електричні властивості яких ізотропні (однакові у всіх напрямках), – активним діелектрикам зазвичай властива **анізотронія** електричних і пружних характеристик, тобто електричні й електромеханічні параметри п'єзоелектриків *різні у різних напрямках* кристала або текстури.

Варто зазначити, що напруженість електричного поля  $E$ , поляризованість  $P$  та електрична індукція  $D$  – векторні величини. Вектори  $D$ ,  $E$  і  $P$  у звичайних *ізотропних* діелектриках – колінеарні. Зв'язок цих векторів в електричному конденсаторі з металевими обкладинками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 3.1, *e*.

Напрявленість векторів  $D$ ,  $E$  і  $P$  в *анізотропному* діелектрику різна – відповідно до векторного співвідношення

$$D = \varepsilon_0 E + P.$$

Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрями усіх трьох векторів збігаються. Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладинках конденсатора і спрямоване перпендикулярно до цих обкладинок (рис. 3.1, *e*), індукує поляризацію, спрямовану відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому *вектор  $P$  не є паралельним векторові  $E$* .

Сумарний вектор електричної індукції  $D$  також відрізняється за напрямом від вектора  $E$ , унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок  $D$  і  $E$  ( $D = \varepsilon \varepsilon_0 E$ ), виявляється особливим параметром, що розрізняється у *різних напрямках*.

### 3.2. Тензор діелектричної проникності

На відміну від *скалярних* параметрів (таких, як густина  $\rho$ , температура  $T$  або питома теплоємність  $C_V$ ) вектори задаються *трьома* параметрами – їх проекціями на координатні осі. Відповідно полярні вектори  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{P}$  можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом  $m$ ,  $n = 1, 2, 3$ . Перетворюючи один вектор в інший, наприклад, описуючи електричну поляризацію

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n, \quad P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n \quad (3.5)$$

для анізотропних середовищ, потрібно використовувати компоненти тензорів  $\varepsilon_{mn}$  і  $\chi_{mn}$  із двома індексами. Один з цих індексів походить від вектора «впливу» (у цьому випадку  $E_n$ ), а другий – від вектора «відгуку» (наприклад,  $P_m$ ), напрям якого не завжди відповідає напрямку впливу (див. рис. 3.1, *e*).

Отже, для аналізу електричних, механічних і електромеханічних властивостей кристалів треба використовувати тензори – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад,  $\mathbf{E} = \text{grad } \phi$ , де  $\phi$  – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла  $\text{div } \mathbf{E} = \rho/\varepsilon_0$ ) та *ротора* (друге рівняння Максвелла  $\text{rot } \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$ ). При цьому вектори – це **тензори першого рангу** (їх записують з одним нижнім індексом:  $E_m, D_m, P_m$ ).

*Скалярні величини* за цією класифікацією – **тензори нульового рангу** (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад,  $\Delta Q = C_V \Delta T$ , тобто зміна кількості теплоти дорівнює добутковій теплоємності на зміну температури).

Діелектрична проникність  $\varepsilon_{mn}$  і сприйнятливість  $\chi_{mn}$  так само, як і провідність  $\sigma_{mn}$ , магнітна проникність  $\mu_{mn}$  та деякі інші параметри анізотропних кристалів і текстур являють собою **тензори другого рангу**. Індекси, що повторюються у формулі (3.5), означають підсумовування: наприклад,  $D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n$  означає

$$D_m = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^3 \varepsilon_{mn} E_n, \quad (m, n = 1, 2, 3).$$

Кожне з рівнянь (3.5), таким чином, являє собою скорочений запис трьох рівнянь:

$$\begin{aligned} D_1 &= \varepsilon_0 (\varepsilon_{11} E_1 + \varepsilon_{12} E_2 + \varepsilon_{13} E_3); \\ D_2 &= \varepsilon_0 (\varepsilon_{21} E_1 + \varepsilon_{22} E_2 + \varepsilon_{23} E_3); \\ D_3 &= \varepsilon_0 (\varepsilon_{31} E_1 + \varepsilon_{32} E_2 + \varepsilon_{33} E_3). \end{aligned}$$

Параметри  $\varepsilon_{mn}$  поєднують різні компоненти векторів  $D_m$  та  $E_n$ , наприклад,  $\varepsilon_{13}$  є матеріальною постійною, що зв'язує компоненту електричної індукції  $D_1$ , індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля  $E_3$ . В ізотропному діелектрику, очевидно,  $\varepsilon_{13} = 0$  і  $\varepsilon_{12} = 0$ , а відмінні від нуля тільки  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  і  $\varepsilon_{33}$ , які всі однакові і тому їх можна записати як скалярну величину:  $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$ .

Компоненти тензора діелектричної проникності  $\varepsilon_{mn}$  доцільно подати у вигляді матриці

$$\varepsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтаря, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (3.6) має тільки головну діагональ  $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$ . Однак після тривалого прикладання сильного електричного поля сегнетоелектрична кераміка *поляризується* – в ній полем орієнтуються домени так, що з'являється виділений напрям – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки – тобто текстури, у якій виокремлено тільки одну вісь  $z$  (уздовж напрямку  $z = 3$ ), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі ( $\varepsilon_{33}$ ), або перпендикулярно до неї ( $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{11}$ ). Тоді матриця ізотропного діелектрика  $\varepsilon_{із. д.}$  матиме вигляд

$$\varepsilon_{mn \text{ із. д.}} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix},$$

а матриця поляризованої кераміки  $\varepsilon_{пол. кер.}$ :

$$\varepsilon_{mn \text{ пол. кер.}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати 6 (максимальна кількість) різних компонентів.

Із матриці (3.6) формально випливає, що таких компонентів має бути 9, але тензор  $\varepsilon_{mn}$  – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності*  $\sigma_{mn}$ ), тобто  $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{nm}$  (або  $\sigma_{nm} = \sigma_{mn}$ ). Матриця (3.6) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора  $\varepsilon_{mn}$ , крім діагональних компонентів, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це *еліпсоїд діелектричної проникності*:

$$x^2/\varepsilon_{11} + y^2/\varepsilon_{22} + z^2/\varepsilon_{33} = 1.$$

В ізотропних діелектриках  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$  і *діелектричний еліпсоїд* перетворюється в *сферу*. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури)  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ , але вони відрізняються від  $\varepsilon_{33}$ , тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків існують два *головні значення* діелектричної проникності:  $\varepsilon_{11}$  і  $\varepsilon_{33}$ , що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї.

Для прикладу вкажемо, що до кристалічних діелектриків належить п'єзоелектрик кварц, для якого  $\varepsilon_{11} = 4,5$  і  $\varepsilon_{33} = 4,7$ , сегнетоелектрик титанат барію з параметрами  $\varepsilon_{11} = 4000$  і  $\varepsilon_{33} = 200$  (якщо  $T = 300$  К) і дигідрофосфат калію (*KDP*), у якому за температури 300 К  $\varepsilon_{11} = 42$  і  $\varepsilon_{33} = 22$ .

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклінні й ромбичні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального виду* і *трьома* головними значеннями  $\varepsilon_{mn}$  (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі  $\varepsilon_{11} = 200$ ,  $\varepsilon_{22} = 8,5$  і  $\varepsilon_{33} = 7,5$ ). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl  $\varepsilon = 5,6$ .

Для індукованої поляризації (що відбувається в діелектриках у зовнішньому електричному полі) тензор  $\varepsilon_{mn}$  використовують у тих випадках, коли дієвим (*інтенсивним*) параметром є електричне поле  $E_n$ , а індукція  $D_m$  являє собою відгук (екстенсивний параметр). Інакше вводиться тензор, обернений тензорів діелектричної проникності:  $\beta_{mn} = \varepsilon_{mn}^{-1}$ . Безрозмірну фізичну величину  $\beta_{mn}$  називають діелектричною «непроникністю».

У рівняннях п'єзоэффекта (їх розглянуто в сьомому розділі) недостатньо враховувати тільки тензорний характер  $\varepsilon_{mn}$  і  $\beta_{mn}$ . На величину діелектричної проникності впливають також «механічні» умови, у яких перебуває п'єзоелектричний кристал або текстура. Якщо під впливом електричного поля п'єзоелектрик може вільно деформуватися, то його діелектрична проникність буде більшою, ніж тоді, коли механічні деформації заборонені. Цей цікавий і важливий ефект зумовлено тим, що п'єзоелектрик є *електромеханічним перетворювачем*, тому підведена до нього електрична енергія спричиняє не тільки електричне зміщення електронів, іонів або диполів, але й *макроскопічну* пружну полярну деформацію п'єзоелектрика як цілого. У «механічно затиснутому» кристалі (тобто в ідеальному випадку – коли деформації всього кристала заборонені) електрична поляризація зводиться тільки до мікроскопічних зміщень електричних зарядів.

У зв'язку з цим розрізняють  $\epsilon^X$  – діелектричну проникність *вільного кристала*, у якому механічні напруження  $X = 0$  і поряд з іншими механізмами поляризації виявляється п'єзоелектрична поляризація, та  $\epsilon^x$  – діелектричну проникність *затиснутого кристала*, де п'єзоелектричної деформації немає ( $x = 0$ ), а діють тільки *мікроскопічні* механізми поляризації. Для п'єзоелектриків завжди виконується нерівність  $\epsilon^X > \epsilon^x$ , оскільки  $\epsilon^X$  містить додатковий механізм оборотної акумуляції енергії – пружне зміщення кристала як цілого. «П'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність може бути різним. Наприклад, для кварцу точні значення вимірювань такі:  $\epsilon_{11}^X = 4,52$  і  $\epsilon_{11}^x = 4,43$ ,  $\epsilon_{33}^X = 4,70$  і  $\epsilon_{33}^x = 4,64$ ; і в цьому кристалі  $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 0,09$ ,  $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 0,06$ . У кристалі титанату барію за температури 300 К:  $\epsilon_{11}^X = 4000$  і  $\epsilon_{11}^x = 2000$ ,  $\epsilon_{33}^X = 200$  і  $\epsilon_{33}^x = 90$ , тому «п'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність у такому кристалі більший:  $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 2000$ ;  $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 110$ . Цей внесок відрізняється великою анізотропією і становить близько половини від загального внеску в діелектричну проникність.

### 3.3. Механізми електричної поляризації

Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можуть бути зведені до декількох порівняно простих моделей виникнення й зміни в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул доцільно застосувати простіші моделі поляризації на основі класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди зміщуються відносно один одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти  $p = qx$  (де  $q$  – значення електричних зарядів, що зміщуються,  $x$  – взаємне зміщення зарядів протилежного знака).

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

- електрони, що зміщуються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;
- іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній ґратці;
- диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля свою орієнтацію.

У п'єзоелектричних текстурах (сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені області або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці частинки зв'язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи (у п'єзоелектриках – механічні) можуть привести тільки до *дуже малих* (навіть порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки в процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* п'єзоелектрика, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або *поляризацією зміщення*.

Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 3.2, *а* і *б*. У неполяризованому стані ( $E = 0$ ) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 3.2, *а*, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент  $p = qx$ , оскільки взаємного зміщення зарядів  $q^+$  і  $q^-$  не сталося, тобто  $x = 0$ . Якщо прикласти електричне поле (рис. 3.2, *б*), то в кожному атомі, молекулі та іоні електронні орбіталі спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра, внаслідок чого виникає елементарна поляризованість  $p = qx > 0$ . У цьому полягає механізм *електронної пружної поляризації*.

Якщо на іонний кристал не діє ззовні електричне поле (рис. 3.2, *а*, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної ґратки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації). Але в зовнішньому електричному полі (рис. 3.2, *б*) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну ґратку з елементарними електричними моментами  $q^+ - q^-$ . Так виникає в кристалах *іонна пружна поляризація*, яка для активних діелектриків має велике значення.

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 3.3, *а*. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя в ґратці) визначають за виразом  $U = \frac{1}{2} cx^2$ , де  $c$  – коефіцієнт пружного зв'язку,  $x$  – пружне зміщення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів  $x = 0$  і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.

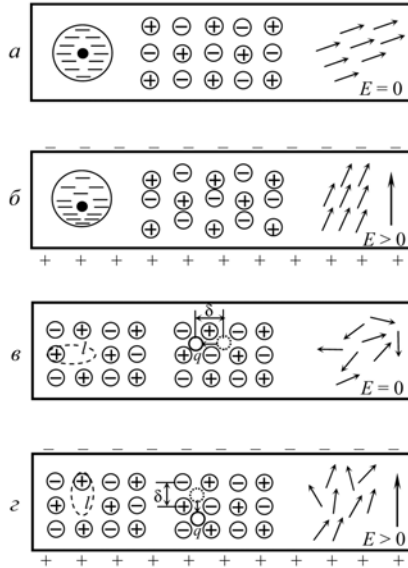


Рис. 3.2. Мікроскопічні механізми поляризації:  
*а, б* – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля  $E$  та в разі його ввімкнення; *в, г* – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля  $E$  та в разі його ввімкнення

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додається енергія, нагромаджена ними в полі:  $U = 1/2 cx^2 - qx E$ , унаслідок чого мінімум енергії зміститься в положення  $x > 0$  (рис. 3.3, *а*), у якому частинки вже мають елементарний електричний момент  $p = qx$  і роблять внесок у поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо  $x = 0$ , і пружна поляризація зникає.

На правому фрагменті (рис. 3.2, *а і б*) зображено третій механізм пружної поляризації – **пружний поворот диполів**. Він можливий лише в разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній ґратці зв'язані і зорієнтовані під дією внутрішньокристалічного поля  $F$ , яке вони самі й створюють (рис. 3.3, *а*). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 3.3, *б*). Таким є механізм **дипольної пружної поляризації**.

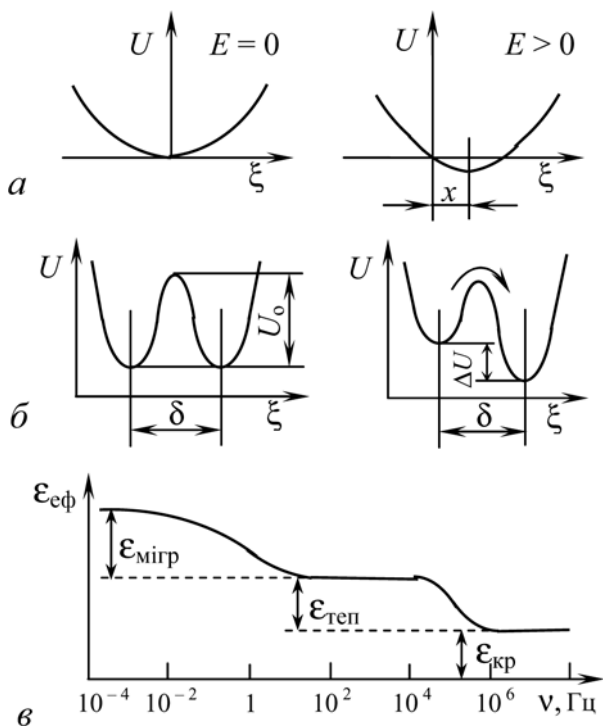


Рис. 3.3. До пояснення різних механізмів поляризації:

- a* – змінювання енергії у разі пружного (деформаційного) механізму;
- б* – змінювання енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму;
- в* – частотне змінювання діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи в рівноважний *неполяризований* стан (рис. 3.2, *a*). Електрони займуть електрично симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться в стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної ґратки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні. (Але іноді – у *сегнетоелектриках* – ділянка, названа доменом, може залишатися повернутою).



Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* і *міграційної* поляризації.

У разі слабого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процесі поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (рис. 3.2, *в*). На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабкозв'язані* в його кристалічній ґратці, але все-таки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщаючись на відстань атомних розмірів. Тому їх *теплові* стрибки в  $10^4 - 10^6$  разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

**Електронна тепла поляризація** зумовлена слабозв'язаними електронами, наприклад, електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як наприклад аніонні вакансії, – коли немає негативних іонів (рис. 3.2, *в*, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна ґратка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямі аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (рис. 3.2, *в*), що спричиняє самовільне утворення в ґратці кристала локального електричного моменту  $p_0 = ql_0$ , де  $l_0$  приблизно відповідає параметрові ґратки ( $\sim 0,5$  нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент  $p_0$  у тисячі і мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації ( $p = qx$ , де  $x$  – індуковане пружне зміщення – має значення приблизно  $10^{-6}$  нм).

Навіть за відсутності зовнішнього поля, час від часу, під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр  $U_0$  (рис. 3.3, *б*). При цьому напрям дипольного моменту  $p_0$  змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить  $10^{-24} - 10^{-26} \text{ м}^{-3}$  за концентрації основних (структурних) одиниць кристала  $\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ), макроскопічна поляризація в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціал

льний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямі (рис. 3.3, б), що й приводить до надлишкової орієнтації диполів «електрон – катіон» відповідно до прикладеного поля (рис. 3.2, з). Таким є загалом механізм **електронної теплової поляризації**. Тепловою таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала. При цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким впливом  $\Delta U < kT$  (рис. 6, б), зумовлює тільки деякий перерозподіл орієнтаційних положень власних локальних електричних моментів  $p_0$ .

Механізм **іонної теплової поляризації** (рис. 3.2, в, з, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізмові. Передбачається, що в кристалічній ґратці наявні (впроваджені) домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розташовані в міжвузловинах ґратки, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок підвищення заряду одного із сусідніх аніонів. В околі цього аніона іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 3.3, б). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іонові доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент  $p_0$  створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки в околі локалізації, змінює напрям свого електричного моменту  $p_0$ . Але за відсутності зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле  $E$  (рис. 3.2, з) спричиняє асиметрію в напрямках перескоків, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому випадку – *теплова іонна*):  $p(E)$ . Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і тепла **поляризація** поступово зникає.

Енергетичний бар'єр  $U_0$ , який має здолати домішковий катіон (рис. 3.3, б), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику:  $U_0 \gg kT$ . Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) підвищується зі збільшенням температури. Відстань теплових стрибків  $\delta$  обумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежна від величини зовнішнього поля  $E$*  (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем:  $x \sim E$ ). У разі теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з

іншою стає глибшою на величину  $\delta U < U_0$ . Величина ця залежить від прикладеного поля:  $\delta U = q\delta E$  – унесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

**Дипольна тепла поляризація** в кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 3.2, *в, з* (праворуч). Без зовнішнього поля вже існуючі («жорсткі») диполі розподіляються хаотично. Прикладене ззовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно по всіх дозволених напрямках, а в разі прикладання – підвищується імовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямі.

Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (табл. 3.1). Справді, система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час:  $10^{-12} - 10^{-16}$  с. Навпаки, у випадку **теплової** поляризації відбувається *термоелектродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термоактивований процес перебігає порівняно повільно: за час  $10^{-2} - 10^{-9}$  с. Важливо зазначити, що час теплової релаксації сильно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або той механізм поляризації вже не встигає установлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 3.1.

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається у разі **міграційної поляризації**, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, крапельень) зумовлює **об'ємнозарядну** поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, і тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають *«ефективною»*  $\epsilon_{\text{еф}}$ .

У п'єзо- і піроактивних текстурах (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – домени різної орієнтації й різного розміру, переполяризація яких також описується  $\epsilon_{\text{еф}}$ . Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної  $\epsilon_{\text{еф}} = \epsilon_{\text{мігр}}$  і теплової релаксаційної поляризації показано на рис. 3.4, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелектричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала  $\epsilon_{\text{кр}}$ . Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватися, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто  $\epsilon_{\text{мігр}}$  зазнає **дисперсії**. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ).

Таблиця 3.1.

Порівняння параметрів різних механізмів поляризації

Поляризація	Діелектричний внесок	Частота дисперсії, Гц, за $T = 300 \text{ K}$	Концентрація частинок у $1 \text{ м}^3$	Зміщення частинок, нм
<b>Пружна:</b> <i>електронна іонна дипольна</i>	2 – 16 1 – 1000 10 – 100	$10^{16} - 10^{15}$ $10^{14} - 10^{12}$ $10^{13} - 10^{12}$	$10^{28}$ $10^{28}$ $10^{27}$	$10^{-6}$ $10^{-4}$ $10^{-3}$
<b>Теплова:</b> <i>електронна іонна дипольна</i>	$10^{-3} - 10^3$ $10^{-3} - 10^3$ $10 - 10^3$	$10^5 - 10^{10}$ $10^4 - 10^7$ $10^6 - 10^9$	$10^{25}$ $10^{25}$ $10^{27}$	1 1 1
<b>Міграційна:</b> <i>електронна, іонна, макро- дипольна</i>	$10 - 10^4$	$10^{-3} - 10^3$	$10^{25}$	$10^6$
<b>Електро- механічна</b>	$10^{-1} - 10^4$	$10^5 - 10^8$	–	–
<b>Електро- Калорична</b>	$10^{-1} - 10^2$	$10^{-4} - 10^{-1}$	–	–

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію  $\epsilon_{\text{тепл}}$ , роблять діелектричний внесок зазвичай до частот  $10^5$ – $10^9$  Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність)  $\epsilon_{\text{тепл}}$  також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна *інерційність* механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально *розділити їхні діелектричні внески* за дослідженням властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод (*діелектрична спектроскопія*) придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність  $\epsilon_{\text{эф}}$  об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на величину  $\epsilon$ . У цьому разі дисперсію  $\epsilon$  визначають фундаментальними механізмами поляризації (рис. 3.4).

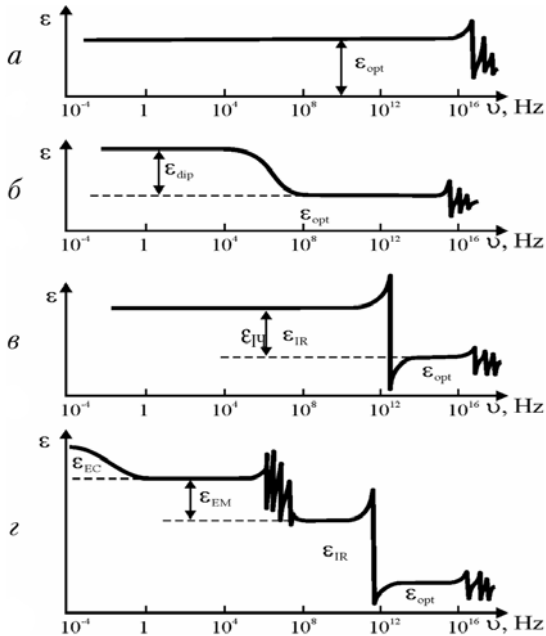


Рис. 3.4. Частотна залежність внесків від різних механізмів поляризації в діелектричну проникність кристалів: *a* – електронна пружна («оптична») поляризація; *б* – дипольна орієнтаційна теплова поляризація; *в* – іонна пружна («інфрачервона») поляризація; *з* – «електромеханічний» внесок та «електрокалоричний» внески в діелектричну проникність

У *гомеополарних (атомних) кристалах* зі структурою алмазу (C, Ge, Si), а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому у всьому частотному інтервалі, використовуваному в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність  $\epsilon$  відбувається тільки в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань (рис. 3.4, а). Характер цієї дисперсії – *резонансний*: з підвищенням частоти величина  $\epsilon$  спочатку підвищується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через  $\epsilon_{\text{опт}}$ .

У *молекулярних кристалах*, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів (рис. 3.4, б). У цьому випадку розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у випадку, показаному на рис. 3.4, в, у діапазоні дисперсії  $\epsilon$  внесок орієнтаційної поляризації диполів  $\epsilon_{\text{дип}}$  *плавно знижується*. Такий характер дисперсії  $\epsilon$  називають *релаксаційним*.

В *іонних кристалах* (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах ( $\sim 10^{13}$  Гц, рис. 3.4, в). Тому внесок від іонної поляризації позначають через  $\epsilon_{\text{іч}}$ . Дисперсія цього діелектричного внеску на відміну від релаксаційної дисперсії  $\epsilon_{\text{дип}}$  є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань  $\epsilon(\nu)$  спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень  $\epsilon(\nu)$ . (Природу резонансної дисперсії розглянуто в підрозд. 3.4.)

У *поляричних кристалах* (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків  $\epsilon_{\text{опт}}$  і  $\epsilon_{\text{іч}}$ , діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний*  $\epsilon_{\text{ем}}$  і *електрокалоричний*  $\epsilon_{\text{ек}}$ . Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується *резонансною дисперсією*  $\epsilon_{\text{ем}}$ , а електрокалоричний – *релаксаційною*. Зазначені механізми поляризації властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) як *ціле*, тому частота дисперсії  $\epsilon_{\text{ем}}$  залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*.

*Теоретичні* частотні залежності  $\epsilon(\nu)$  зображено на рис. 3.4, але на рис. 3.5 для ілюстрації наводяться *експериментальні дані* за частотним дослідженням важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  та

дигідрофосфату калію KDP. В однодомному кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в ІЧ області (близько  $10^{12}$  Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ ( $10^{11}$  Гц).

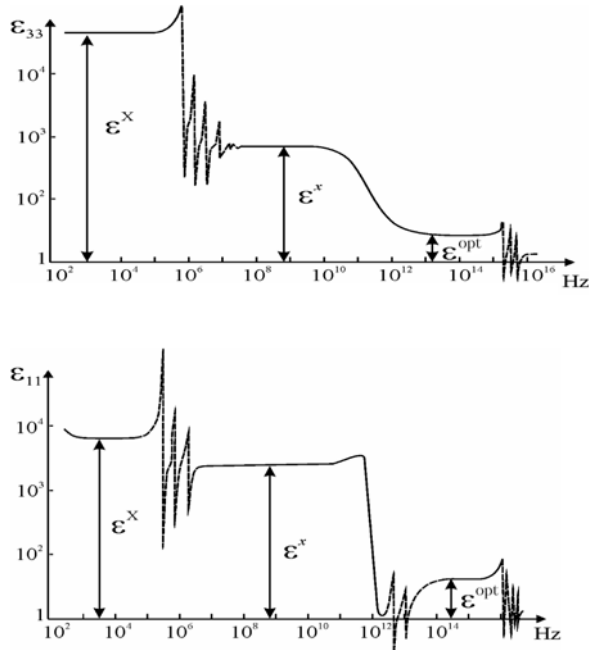


Рис. 3.5. Приклади застосування діелектричної спектроскопії для аналізу різних діелектричних внесків у кристалах

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електро-механічний внесок  $\epsilon_{em}$  приблизно дорівнює внескові всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах  $\epsilon^X \sim 4000$ , а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску  $\epsilon^X = 2000$ . У кристалах KDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у  $\epsilon^X$  майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

### 3.4. Особливості поляризації іонних кристалів

Майже всі п'єзоелектрики, піроелектрики й оптично активні діелектрики – це іонні кристали. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично індуковані пружні зміщення зв'язаних заряджених частинок.

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 3.6, а). У цій моделі частинка масою  $m$  і зарядом  $q$  пружно зв'язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань  $+x$  або  $-x$ , зумовленого пружністю «пружини», виникає повертальна сила, пропорційна зміщенню й спрямована в протилежний бік:  $f = -cx$ . Параметр  $c$  – це коефіцієнт пружності зв'язку, наприклад, зв'язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в ґратці. За пружного зміщення сила  $f$  зрівноважує силу інерції  $m(d^2x/dt^2)$ :

$$m(d^2x/dt^2) = -cx. \quad (3.7)$$

Енергія відповідного осцилятора дорівнює:  $U = \int cxdx = cx^2/2$ . Цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис.6, а). Розв'язком рівняння (3.7) є пружні коливання осцилятора:  $x = x_0 \cos \omega_0 t$  (або  $x = x_0 \sin \omega_0 t$ ). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді  $x =$

$$= x_0 \exp(i\omega_0 t), \text{ де } x_0 \text{ – амплітуда і } \omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}} \text{ – власна частота коливань осцилятора.}$$

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля  $E = E_0 \exp(i\omega t)$ , розв'язавши

$$m(d^2x/dt^2) + cx = q_0 \exp(i\omega t), \quad (3.8)$$

де в правій частині рівняння – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною  $N$  осциляторів. У такому середовищі поле  $F$  відрізняється від прикладеного поля  $E$ :  $F = E + P/(3\epsilon_0)$ , де  $P$  – поляризованість.

Не розглядаючи перехідні процеси, можна знайти частковий розв'язок рівняння (3.8) для вимушених коливань  $N$  осциляторів в одичному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння  $P(t) = P_0 \exp(i\omega t)$ :

$$d^2x/dt^2 + cx/m = (q/m) [E_0 + P/(3\epsilon_0)] \exp(i\omega t),$$

де  $P = Nqx$ ;

$$d^2P/dt^2 + [c/m - Nq^2/(3\epsilon_0 m)]P = (Nq^2/m)E_0 \exp(i\omega t);$$

$$P(t) = (Nq^2/m)E_0 \exp(i\omega t) / (\omega_0^2 - \omega^2),$$



де  $\omega_0^2 = c/m - Nq^2/(3\epsilon_0 m)$ .

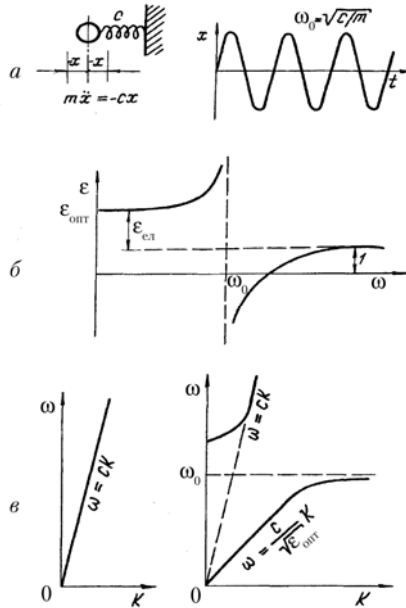


Рис. 3.6. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі:  
 а – найпростіший осцилятор; б – резонансна дисперсія  $\epsilon$  системи осциляторів;  
 в – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

Оскільки  $\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E$ , можна знайти залежну від частоти діелектричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \Delta\epsilon \{1 - (\omega/\omega_0)^2\}^{-1}; \quad \Delta\epsilon = Nq^2/(\epsilon_0 m \omega_0^2). \quad (3.9)$$

Формула (3.9) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії* (див. рис. 3.4 і 3.5). За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок  $\Delta\epsilon$  (рис. 3.6, б), який у міру наближення до резонансної частоти  $\omega_0$  різко зростає. Вище цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії (3.9) стає від'ємним, а якщо  $\omega \gg \omega_0$ , досягає нуля. Експериментальні залежності  $\epsilon(\omega)$  в діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (3.9), у якій не враховано згасання осцилятора, яке завжди виявляється в експерименті.

Припустімо, що осцилятор (3.7) описує *електронну пружну поляризацію*, яка зумовлює діелектричну проникність на оптичній частоті та за більш низьких частот (див. рис. 3.5, *a*). Із формули (3.9) випливає, що  $\epsilon_{\text{опт}} = 1 + \epsilon_{\text{ел}}$ . Відповідно до  $\epsilon_{\text{опт}}$  швидкість світла в кристалі сповільнюється;  $v_{\text{св}} = c / \sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$ , де  $c$  – швидкість світла у вакуумі. Порівняємо наведені на рис. 3.6, *в* залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора  $|k| = 2\pi/\lambda$  у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає:  $\omega = ck$ . У діелектрику на частотах  $\omega < \omega_0$  справедливе співвідношення  $\omega = ck / \sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$ , а в околі  $\omega \sim \omega_0$  відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки  $\epsilon_{\text{опт}}$  збільшується з частотою, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівські хвилі й гамма-промені) електромагнітні хвилі вже поширюються в кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла (рис. 3.6, *б*), оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (3.7) характеризує *пружну іонну поляризацію* (більш низькочастотну), то в рівнянні (3.9)  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{тч}}$ , оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 3.4, *в*, величина  $\epsilon(\omega)$  містить внесок ще від більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} + \frac{Nq^2/(\epsilon_0 m \omega_{TO}^2)}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}. \quad (3.10)$$

Тут частота осцилятора  $\omega_{TO}$  відповідає одній із власних частот іонної кристалічної ґратки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність п'єзоелектриків – іонних кристалів. Тому цей механізм варто розглянути докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора  $\omega_{TO}$ . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ( $\omega < \omega_{TO}$ ) статична діелектрична проникність

$$\epsilon(0) = \epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{тч}}.$$

Вище частоти  $\omega_{TO}$  іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності в діапазоні  $10^{12} - 10^{14}$  Гц), тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація.

Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується дина-

мічною моделлю кристалічної ґратки. Нижче розглянуто просту модель «одновимірного» кристала – лінійний ланцюжок атомів, який перебуває в рівновазі під дією сил притягання і відштовхування (рис. 3.7, *a*). Потенціальний рельєф кожного з атомів характеризується параболічною потенціальною ямою (рис. 3.3, *a*), а коливання атомів – моделлю гармонічного осцилятора.

Припустімо спочатку, що маси атомів або молекул в одновимірному ланцюжку (рис. 3.7, *a*) однакові і не заряджені (гомеополярний або молекулярний кристал). Будемо вважати для простоти, що пружні зміщення можливі тільки вздовж ланцюжка, і враховувати взаємодії тільки між найближчими сусідніми атомами.

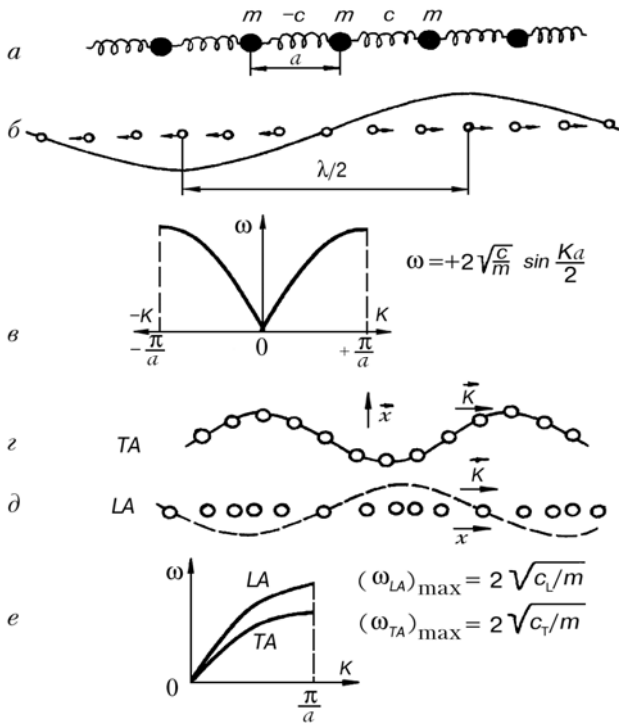


Рис. 3.7. Пружні хвилі в одновимірному атомному кристалі: *a* – ланцюжок пружно зв'язаних атомів; *b* – зображення поздовжньої пружної хвилі в ланцюжку; *c* – закон дисперсії хвилі в першій зоні Брілена; *d* – поперечна акустична хвиля в одновимірній моделі; *e* – поздовжня акустична хвиля в одновимірній моделі; *e* – закон дисперсії («гілки») акустичних хвиль

На відміну від раніше розглянутого осцилятора з «нерухомою опорою» (рис. 3.6, *a*), у цій моделі (рис. 3.7, *a*) зміщення кожного з атомів буде зміщувати сусідні атоми, і по всьому одновимірному ланцюжку буде поширюватися хвиля пружних зміщень (рис. 3.7, *б*).

Цей просторово-періодичний процес можна описати рівнянням

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)],$$

де  $\omega = 2\pi/T$  – колова частота коливань, яка характеризує *періодичність хвилі в часі*;  $k = 2\pi/\lambda$  – модуль хвильового вектора, що характеризує *просторову періодичність хвилі*.

*Фазову швидкість* хвильового процесу  $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$  визначають за співвідношенням  $v_{\text{ф}} = \lambda/T = \omega/k$ , а *групову швидкість*, що характеризує поширення *енергії* хвилі, –  $v_{\text{гр}} = d\omega/dk$ . Із цією швидкістю поширюється енергія або сигнали.

Відмітною ознакою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно зв'язаних атомів є те, що  $x = Na$ , де  $N$  – номер атома в ланцюжку;  $a$  – параметр кристалічної ґратки. Отже, у цьому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі, якщо їх довжина менша від  $2a$ . Для розглянутої моделі *дисперсійне співвідношення*, що виражає зв'язок частоти  $\omega$  і хвильового числа  $k$  (інакше – зв'язок енергії пружних коливань  $\hbar\omega$  із квазіімпульсом  $\hbar k$ ), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}.$$

Залежність  $\omega(k)$  в інтервалі хвильових векторів  $\pi/a \leq k \leq +\pi/a$  показано на рис. 3.7, *в*. Додатному значенню  $k$  відповідають хвилі, що поширюються в додатному напрямі осі  $x$  (рис. 3.7, *б*), а від'ємному – у від'ємному напрямі. Обмеження в просторі хвильового вектора інтервалом  $(-\pi/a - +\pi/a)$  зумовлено дискретністю коливальної системи (у ній не може бути хвиль довжиною  $\lambda < 2a$ ). Цей інтервал значень хвильового вектора називається *зоною Брілюена*.

Якщо зміщення перпендикулярні до напрямку поширення хвилі, тобто  $x \perp k$  (рис. 3.7, *з*), то хвилі називають *поперечними* (раніше розглядалися *поздовжні* хвилі, рис. 3.7, *б*). Поперечні хвилі характеризуються таким самим законом дисперсії, що й поздовжні, але їх частота нижча. Максимальні частоти поздовжньої і поперечної хвиль розміщені

на межі зони Брілюена:  $\omega_L = 2\sqrt{\frac{c_L}{m}}$ ,  $\omega_T = 2\sqrt{\frac{c_T}{m}}$ , де  $c_L$  й  $c_T$  – пружність розтягування й згинання відповідно. Ці частоти для більшості кристалів наближені до  $10^{12} - 10^{13}$  Гц (гранична частота пружних коливань атомів у кристалі називають **дебасвською частотою**).

У разі малих хвильових векторів, коли  $k \rightarrow 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) (у наближенні довгих хвиль, тобто поблизу центра зони Брілюена), величина  $\sin(ka/2) \rightarrow ka/2$ , тобто і фазова швидкість хвилі майже дорівнює її груповій швидкості, тобто дисперсії немає:

$$v_{\Phi} = \omega/k = a\sqrt{c/m} = d\omega/dk = v_{\text{гр.}}$$

За великих хвильових векторів  $k$  (у наближенні коротких хвиль, тобто поблизу межі зони Брілюена) ці швидкості істотно розрізняються (відбувається дисперсія), причому  $v_{\text{гр.}} \rightarrow 0$  на межі зони.

Для фізики й техніки кристалічних діелектриків важливо відзначити, що пружні зміщення атомів визначають особливості поширення в кристалах звукових хвиль:  $v_{\text{гр.}}$  дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку). Тому коливальні моди (типи коливань), що характеризуються законом дисперсії (3.10), називаються **акустичними**. На рис. 3.7,  $z$  і  $e$  їх позначено так:  $LA$  – поздовжня акустична хвиля,  $TA$  – поперечна акустична хвиля.

Квантування пружних хвиль пов'язано з уявленнями про квазічастинки – поздовжні й поперечні фонони. **Фононами** (за аналогією з фотонами, квантами електромагнітних хвиль) називають *хвильовими пакетами* коливань кристалічної ґратки. Криві на рис. 3.7,  $e$  характеризують гілки фононних мод  $LA$  і  $TA$  на ділянці першої зони Брілюена і показують співвідношення між частотою  $\omega$  і довжиною хвилі  $\lambda = 2\pi/k$  пружних хвиль у кристалах.

**Акустичні коливання** атомної ґратки «електрично неактивні», тому що в цьому випадку пружно зміщується електрично нейтральний (незаряджений) центр мас елементарної комірки кристала. Відповідно за акустичних коливань не виникає електричної поляризації (якщо кристал не полярний).

**Монохроматичні** акустичні хвилі можуть бути збуджені в кристалах за допомогою п'єзоелектричних вібраторів. Але зазвичай в кристалах існують **хаотичні** акустичні хвилі (із широким розподілом по частотах й хвильових векторах), які і являють собою **теплові коливання** кристалічної ґратки.

Електрично активними є не акустичні, а **оптичні фонони**. У простому кристалі – з елементарною коміркою, що складається тільки з одного атома, оптичних фононів немає, а є лише акустичні (поздовжні й поперечні) фонони. Однак у кристалах зі складнішою елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) уже можливі пружні зміщення частинок *усередині самої елементарної комірки*. Унаслідок дуже великих пружних сил частота таких «зустрічних» зміщень розміщена в оптичному діапазоні (точніше – в ІЧ частині оптичного діапазону). Узгоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання й являють собою оптичні фонони (рис. 3.8).

Модель одновимірного **іонного кристала** – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 3.8, *a*, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром ґратки *a*. У цій моделі, як і в моделі, розглянутій на рис. 3.7, можливі акустичні коливання *LA* і *TA*. В акустичних коливаннях елементарна комірка *катіон – аніон* бере участь як ціле, тобто сусідні катіон й аніон зміщуються майже «у фазі», узгоджено, що не приводить до зміни електричних полів. Закон дисперсії акустичних фононів в іонному кристалі подібний до закону дисперсії *LA*- і *TA*-мод у гомеополлярному кристалі (рис. 3.7, *e*).

Як показано на рис. 3.8, крім акустичних, у двойонному кристалі є й такі коливання, за яких *фаза зміщення сусідніх іонів* розрізняється майже на  $\pi/2$ , тобто вони зміщуються *назустріч* один одному (рис. 3.8, *б* і *в*). Взаємні зміщення катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. За таких пружних коливань, названих **оптичними**, пружна сила визначається зміщенням найближчих сусідніх іонів і мало залежить від довжини хвилі. Тому частота йонних коливань за самих різних довжин хвиль лежить в оптичному (ІЧ) діапазоні.

Відповідні **гілки оптичних** фононних мод *LO* і *TO* показано в зоні Брілюєна (рис. 3.8, *з*). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у випадку акустичних фононів. Коли  $k \rightarrow 0$  (тобто довжина хвилі  $\lambda \rightarrow \infty$ ), частоти гілок *LO* і *TO* не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ . Як впливає із залежностей  $\epsilon(\omega)$ , наведених на рис. 3.4, *д* (і на рис. 3.5), діелектрична проникність у діапазоні ІЧ дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що впливає і з моделі осцилятора (формула (3.10)):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} + \frac{\epsilon_{\text{ІЧ}}}{1 - (\omega / \omega_{\text{ТО}})^2}. \quad (3.11)$$

Резонансною частотою ІЧ осцилятора є частота поперечних оптичних фононів  $\omega_{TO}$ ; поздовжній частоті відповідає рівність  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ . Для опису дисперсії діелектричної проникності йонних кристалів в ІЧ діапазоні та для розуміння фізичних властивостей кристалічних діелектриків важливо з'ясувати причину, з якої частота поздовжніх довгохвильових оптичних фононів вища за частоту поперечних фононів.

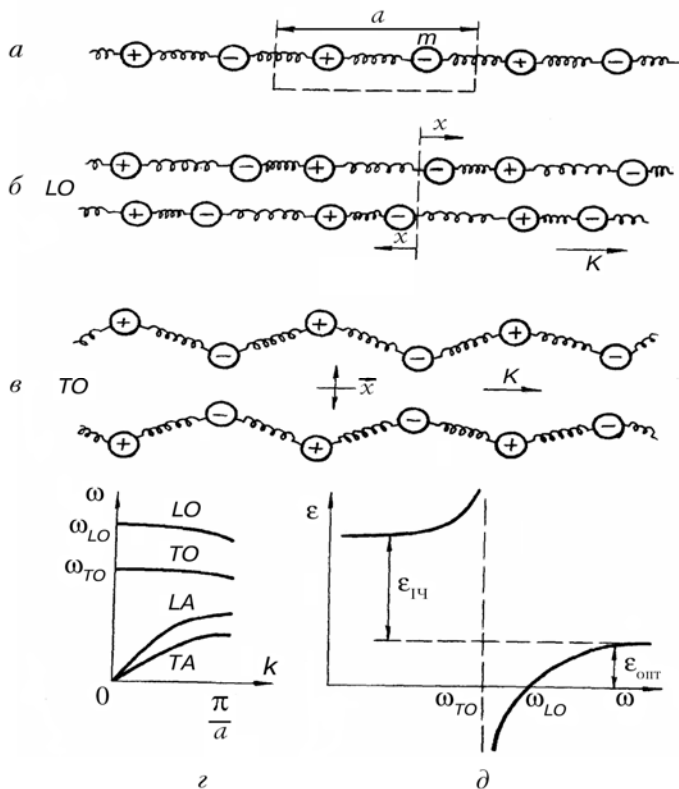


Рис. 3.8. Пружні хвилі в одновимірному йонному кристалі: *a* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *b* – зображення поздовжньої оптичної хвилі в ланцюжку; *c* – зображення поперечної оптичної хвилі в ланцюжку; *d* – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; *e* – частотна дисперсія діелектричної проникності

На відміну від акустичних коливань оптичні коливання йонних кристалів «електрично активні», тобто вони можуть бути збуджені при-

кладеним до кристала *електричним полем*. Відповідно самі оптичні коливання в кристалі супроводжуються флуктуаціями електричних полів. Отже, у рівнянні власних коливань осцилятора (3.7), крім сили інерції  $m(d^2x/dt^2)$  і пружної зростаючої сили  $cx$ , для оптичних коливань потрібно *враховувати електричну силу взаємодії*  $qF$ , де  $q$  – заряд;  $F$  – діюче на заряд поле Лоренца:

$$m(d^2x/dt^2) = -cx + qF. \quad (3.12)$$

Діюче на заряди мікроскопічне поле  $F$  у *поляризованому середовищі* відрізняється від середнього макроскопічного поля  $E$ :

$$F = E + P/(3\varepsilon_0).$$

Для *поперечних* оптичних коливань, вектор пружних зміщень яких перпендикулярний до напрямку поширення хвилі  $x \perp k$ , середнє макроскопічне поле  $E = 0$ , оскільки сусідні «гребені» хвилі поляризації мають різну полярність (рис. 3.8, в).

Отже, для електричного поля *поперечних* хвиль у рівняння (3.12) підставимо  $F = P/(3\varepsilon_0)$ . Поляризованість  $P$  можна виразити через кількість індукованих диполів в одиниці об'єму  $N$  і момент кожного диполя  $p = qx$ , тобто  $P = Nqx$ . У результаті рівняння осцилятора (3.12) набуде вигляду

$$m(d^2x/dt^2) + [c - Nq^2 / (3\varepsilon_0)]x = 0,$$

звідки власна частота осцилятора, яка відповідає частоті поперечних фононів

$$\omega_{TO}^2 = (1/m) [c - Nq^2 / (3\varepsilon_0)]. \quad (3.13)$$

Таким чином, *поле Лоренца F* зумовлює *зниження* пружного зв'язку  $\omega_0^2 = c/m$  для поперечних оптичних фононів, тобто сприяє «пом'якшенню» коливань – зниженню частоти осцилятора  $\omega_{TO} < \omega_0$ . Цей випадок асоціюється з поляризацією «короткозамкненого» кристала, коли електрична індукція  $D = \varepsilon_0 E + P = P$ , оскільки  $E = 0$  (рис. 3.9, а).

У випадку *поздовжніх* коливань діюче поле Лоренца стає істотно іншим (рис. 3.9, б), оскільки електричне поле  $E$  спрямовується назустріч поляризованості  $P$  і дорівнює їй з точністю до коефіцієнта «розмірності»  $\varepsilon_0$ :  $\varepsilon_0 E = -P$ . Цьому випадкові в макроскопічній теорії відповідає «розімкнутий» кристал з індукцією  $D = 0$ . Оскільки  $D = \varepsilon_0 E + P$ , то  $P = -\varepsilon_0 E$ .

З урахуванням поля Лоренца в рівнянні (3.12) для поздовжніх хвиль маємо:

$$F = E + P/(3\varepsilon_0) = -P/\varepsilon_0 + P/(3\varepsilon_0) = -2P/(3\varepsilon_0).$$



Відповідне рівняння осцилятора з урахуванням того, що  $P = Nqx$ , таке:

$$m(d^2x/dt^2) + [c + 2P/(3\epsilon_0)]x = 0.$$

Власна частота осцилятора, що відповідає поздовжнім коливанням,

$$\omega_{LO}^2 = (1/m) [c + 2Nq^2 / (3\epsilon_0) ] . \quad (3.14)$$

Отже, частота осцилятора, що характеризує поздовжні оптичні коливання в поляризованому середовищі, вища за частоту  $\omega_0^2 = c/m$  ізольованого осцилятора.

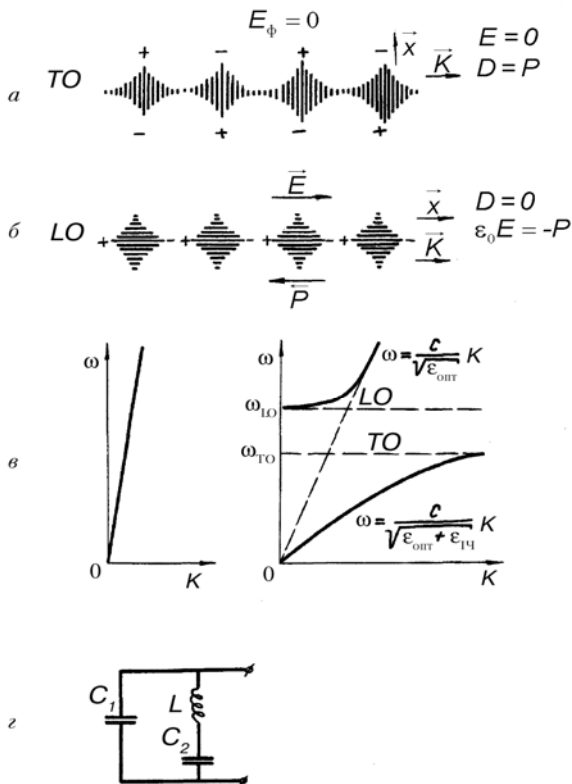


Рис. 3.9. Пружні хвилі і дисперсія в одновимірному іонному кристалі

Отримані співвідношення (3.13) і (3.14) пояснюють розміщення фононних гілок  $LO$  і  $TO$  на рис. 3.8,  $z$  і двох характерних частот  $\omega_{TO}$  і  $\omega_{LO}$  на дисперсійній залежності  $\varepsilon(\omega)$ , показаній на рис. 3.8,  $d$ . Можна показати, що *діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації визначається різницею величин  $\omega_{TO}$  і  $\omega_{LO}$ . Підставивши в праву частину рівняння (3.11)  $\omega = \omega_{LO}$ , а в ліву –  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$  (відповідно до рис.11,  $e$ ), одержимо співвідношення

$$(\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}) / \varepsilon_{\text{опт}} = \omega_{LO}^2 / \omega_{TO}^2. \quad (3.15)$$

Видно, що чим більша розбіжність  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ , *тим вищий діелектричний внесок* іонної пружної (ІЧ) поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$  у цих іонних речовинах.

Співвідношення (3.15) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність  $\varepsilon$  за ІЧ поляризації. Вилучивши параметр  $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$ , одержимо

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} (\omega_{LO}^2 - \omega^2) / (\omega_{TO}^2 - \omega^2).$$

Для різнобічного розуміння частотної резонансної дисперсії  $\varepsilon$ , що для іонних кристалів відбувається в ІЧ діапазоні частот, а в п'єзоелектриках – і в діапазоні радіочастот (див. рис. 3.5), доцільно розглянути модель резонансу в резонансному контурі з двома електричними конденсаторами  $C_1$  і  $C_2$  та індуктивністю  $L$ . При цьому  $C_1$  відповідає швидкому (без інерції) механізмові поляризації, наприклад оптичному, а  $C_2$  – більш повільному механізмові поляризації, що виявляє інерційність (наприклад, ІЧ механізм). Якщо розглядуваний контур (рис. 3.9,  $z$ ) замкнути накоротко, то конденсатор  $C_1$  буде вимкнено з послідовного електричного резонансу  $L - C_2$ , частота якого

$$\Omega_E^2 = 1/LC_2, \quad (E = 0). \quad (3.16)$$

Цей випадок відповідає *поперечним хвилям* (рис. 3.9,  $a$ ). Для розімкнутого резонансного контуру (що відповідає  $D = 0$  на рис. 3.9,  $b$ , поздовжні хвилі) частота резонансу вища, оскільки її визначають послідовним з'єднанням двох електричних конденсаторів:

$$\Omega_D^2 = (C_1 + C_2)/LC_1C_2, \quad (D = 0). \quad (3.17)$$

З отриманих виразів (3.16) та (3.17) для двох частот  $\Omega_E$  і  $\Omega_D$  випливає співвідношення, аналогічне (3.14):

$$(C_1 + C_2)/C_1 = \Omega_D^2 / \Omega_E^2 .$$

Отже, модель резонансного контуру дещо подібна до механізму запізнювання резонансної поляризації і забезпечує правильний зв'язок між квадратами частот та діелектричними вкладками.

Електромагнітні хвилі з частотою  $\omega < \omega_{TO}$  поширюються в кристалі зі швидкістю, у  $\sqrt{\epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{іч}}}$  меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла:  $c = k/\omega$ . Порівняння залежностей  $\omega(k)$  для іонного кристала і для вакууму показано на рис. 3.9, в. У кристалі низько-частотні електромагнітні хвилі *уповільнені*, причому поблизу частоти  $\omega = \omega_{TO}$  їх уповільнення підсилюється, оскільки величина  $\epsilon$  на початку дисперсійної залежності  $\epsilon(\omega)$  збільшується з ростом частоти (рис. 3.9, в).

Між частотами  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$  діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах  $\omega > \omega_{LO}$ , але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому високочастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Такі загальні властивості іонних кристалів, зокрема активних іонних діелектриків. П'єзоелектриків при цьому вирізняє ще один важливий внесок у діелектричну проникність (крім  $\epsilon_{\text{опт}}$  і  $\epsilon_{\text{іч}}$ ), зумовлений сильним *зв'язком електричних властивостей п'єзоелектриків з їх пружними (механічними) властивостями*. Резонансна дисперсія цього «п'єзоелектричного» (тобто електромеханічного) внеску в діелектричну проникність (див. рис. 3.4, з і 3.5) також описується моделлю осцилятора.

### 3.5. Взаємодія кристалів з електромагнітними хвилями

Кристали і полікристали – найважливіші матеріали електронної техніки: саме їх використовують у багатьох сучасних акустичних, електронних і оптичних приладах. На відміну від типових напівпровідників, у яких переважає ковалентний зв'язок атомів, кристалічні діелектрики, зокрема п'єзо-, піро- і сегнетоелектрики, характеризуються головним чином *іонним зв'язком* (хоча здебільшого щодо них не можна нехтувати й іншими видами зв'язків).

Загальні механізми індукованої поляризації (табл. 3.1) можуть бути конкретизовані за динамічними моделями (рис. 3.10). При цьому пружне зміщення структурних одиниць кристала зумовлює оптичну, ПЧ й електро-механічну поляризації. Їх поєднує пружна повертальна сила як відгук на зовнішній (поляризувальний) вплив і приводить відповідно до моделі дисперсійного осцилятора та резонансної дисперсії діелектричного внеску.

Найбільш високочастотна при цьому дисперсія оптичного внеску  $\Delta\epsilon_{\text{опт}}$  (див. рис. 3.4 і 3.5), а найбільш низькочастотна – дисперсія електромеханічного (п'єзоелектричного) внеску  $\Delta\epsilon_{\text{ем}}$ . Частота і затухання п'єзоелектричного внеску кристала залежать не тільки від його електричних і пружних властивостей, але й від його геометричних розмірів, форми і контактів з навколишнім середовищем.

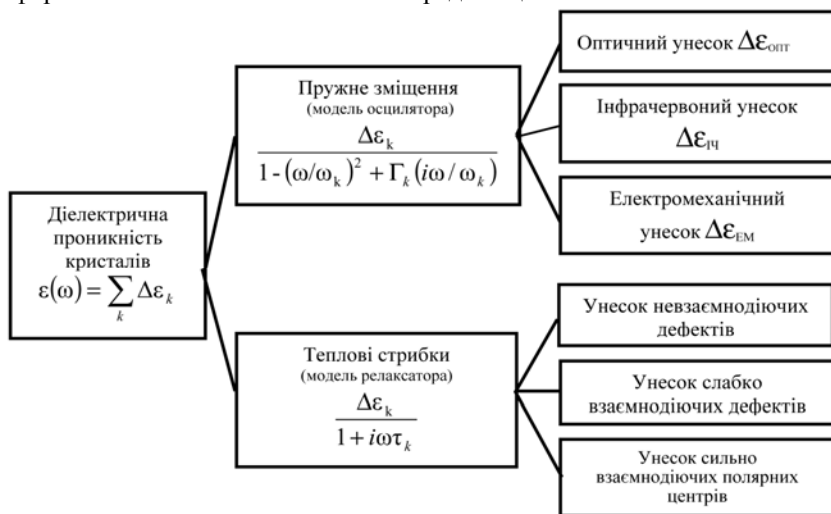


Рис. 3.10. Класифікація різних внесків у діелектричну проникність іонних кристалів

Теплові стрибки структурних полярних одиниць кристала (релаксаційна поляризація, див. рис. 3.3) подано за цією класифікацією моделями: 1) не взаємодіючих полярних дефектів, 2) слабо взаємодіючих дефектів структури (що приводять за низьких температур до дипольних стекел) і 3) сильно взаємодіючих диполів, які зумовлюють, зокрема, фазовий перехід типу *порядок – безпорядок*. В усіх зазначених випадках дисперсія  $\epsilon(\omega)$  має *релаксаційний характер поступового зниження  $\epsilon$  зі збільшенням частоти* (див. рис. 3.3, в).

Оптична поляризація спричиняється пружним зміщенням електронів (найчастіше валентних електронів) відносно ядер. Однак довжина

електромагнітної хвилі за оптичних частот ( $\nu \approx 10^{15}$  Гц,  $\lambda \approx 0,3$  мкм) у  $10^4 - 10^5$  разів перевищує розміри елементарної кристалічної комірки. Тому оптичні електромагнітні хвилі збуджують не окремі атоми, а індують у діелектрику вторинні хвилі електронного зміщення – *оптони*, що охоплюють сотні й тисячі упорядковано розташованих атомів. Це впливає із закону збереження квазіімпульсу  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , де  $\mathbf{k}$  – хвильовий вектор, модуль якого визначається довжиною хвилі:  $k = 2\pi/\lambda$ .

У результаті взаємодії з оптонами електромагнітні хвилі в кристалах сповільнюються в  $n = \sqrt{\Delta\varepsilon_{\text{опт}}}$  разів, а також відбиваються від діелектрика:  $R = (n-1)^2/(n+1)^2$ , де  $n$  – коефіцієнт оптичного заломлення;  $R$  – модуль коефіцієнта відбиття.

Порівняння дисперсії світла в різних середовищах показано на рис. 3.11. У вакуумі дисперсії немає, тому  $\omega = ck$ , де  $c$  – швидкість світла. У діелектриках з винятково оптичною поляризацією за всіх частот, включаючи оптичний діапазон, швидкість електромагнітних хвиль зменшується в  $\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$  разів ( $v = c/n$ ). Закон дисперсії – до хвиль ультрафіолетового (УФ) діапазону включно – має вигляд  $\omega = ck/n$ . Із подальшим підвищенням частоти відбуваються, по-перше, індуковані світлом електронні переходи і виникає широка частотна смуга поглинання (рис. 3.11, б), а по-друге, в УФ області спектра електронна поляризація вже не встигає змінюватися зі швидкістю електромагнітного поля, тому для досить «жорсткого» випромінювання коефіцієнт заломлення  $n \approx 1$  (внесок від електронного механізму поляризації зникає). Як і у вакуумі, закон дисперсії набуває вигляду  $\omega = ck$ .

У металах зона поглинання і майже повного відбиття електромагнітних хвиль простягається від найнижчих частот до УФ діапазону (рис. 3.11, б) завдяки досить високій концентрації вільних електронів. Однак вище від частоти плазмових коливань, зазвичай – в УФ області, коефіцієнт оптичного заломлення металів зумовлено зміщенням глибинних електронних оболонок атомів (подібно до «оптичної» поляризації), отже, лише для досить «жорстких» хвиль (ІЧ діапазону) у металах, як і в діелектриках,  $\omega = ck$ .

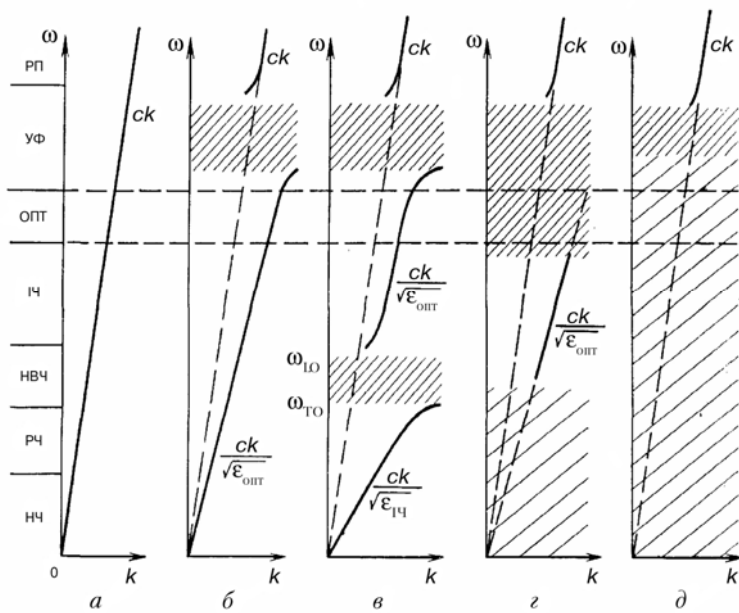


Рис. 3.11. Порівняння дисперсії електромагнітних хвиль на частотах – від низьких (НЧ) до рентгенівських променів (РП) у різних кристалах і вакуумі (області поглинання-відбиття електромагнітних хвиль заштриховано): *a* – вакуум; *б* – діелектрик з електронною (оптичною) поляризацією; *в* – діелектрик з ІЧ оптичною поляризацією; *г* – ковалентний кристал напівпровідника, прозорий в ІЧ діапазоні; *д* – метал, прозорий у тонких шарах на УФ частотах і в області РП

Цікавий випадок ковалентних напівпровідників (рис. 3.11, *г*), де в ІЧ області спектра (а за низьких температур – у діапазоні надвисоких і навіть високих частот) кристали поведуться, як діелектрики. Насправді, низькочастотні поглинання спричиняються термічно збудженими вільними носіями заряду, роль яких щодо поглинання з ростом частоти знижується. З цієї причини напівпровідники типу германію і силіцію в ІЧ діапазоні, а за низьких температур – і в діапазоні НВЧ є прозорими кристалами з досить високим коефіцієнтом оптичного заломлення ( $n_{Ge} \approx 4$ ,  $n_{Si} \approx 3,5$ ). Це явище широко використовують у мікроелектроніці НВЧ: силіцій і арсенід галію використовують як діелектричні підкладки схем. В ІЧ оптиці, наприклад, кристали германію використовують для виготовлення прозорих ІЧ лінз. У «видимому» оптичному діапазоні

прозорість напівпровідників зникає через фундаментальне оптичне поглинання (електронних переходів типу *зона–зона*), а в області УФ хвиль ці кристали поводяться як метали.

Для іонних кристалів характерна ІЧ поляризація. Вона проявляється і в ІЧ діапазоні електромагнітного поля унаслідок взаємного зміщення катіонної й аніонної підґраток кристала (рис. 3.11, б). Таке зміщення зумовлює більш низькочастотний, ніж оптичний, додатковий поляризаційний внесок у коефіцієнт заломлення електромагнітної хвилі: закон дисперсії на всіх частотах, менших від ІЧ діапазону, має вигляд:

$\omega = ck / \sqrt{\varepsilon_{\text{ІЧ}} + \varepsilon_{\text{опт}}}$ , причому величина  $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$  ряду іонних кристалів істотно перевищує величину  $\varepsilon_{\text{опт}}$ , що свідчить про значну роль іонних зміщень для діелектриків. Крім того, цей вид поляризації спричиняє сильне поглинання іонних діелектриків за частот ІЧ діапазону.

Поляризація і поглинання електромагнітної енергії в іонних кристалах добре описуються теорією фононів – пружних коливань кристалічної ґратки. Фонони – це квазічастинки, квазіімпульс яких  $\hbar k$ , енергія  $\hbar\omega$  і швидкість поширення  $\omega/k$ . Розподіл фононів описується статистикою Бозе. Залежно від напрямку пружних зміщень у хвилі фонони поділяють на поздовжні й поперечні. Якщо елементарна комірка кристала бере участь у пружних коливаннях як єдине ціле (зміщається центр мас), фонони називають акустичними. У кристалах з елементарною коміркою, яка має більше одного атома, спостерігаються як акустичні, так і оптичні фонони ( $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ ). Це – пружні хвилі зміщень, за яких центр елементарної комірки нерухомий, а в коливаннях реалізуються внутрішні степені вільності комірки. Закон дисперсії оптичних коливань істотно відрізняється від коливань акустичних. Зокрема, коли довжина хвилі  $\lambda \rightarrow \infty$ , частота цих коливань максимальна. Частота поздовжніх коливань (фононів) завжди вища від поперечних: для оптичних фононів  $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ , для акустичних фононів  $\omega_{LA} > \omega_{TA}$ .

Отже, електроіндукована поляризація активних діелектриків та їх взаємодія з електромагнітним полем добре описуються динамічними моделями осцилятора (Лоренца) і релаксатора (Дебая), що дозволяє оцінювати можливості застосування цих діелектриків в електроніці.

## 4. Механізми електроперенесення заряду в діелектриках

### 4.1. Основні особливості електропровідності діелектриків

У зв'язку із широким застосуванням в електроніці тонких діелектричних плівок, у яких велика напруженість електричного поля, а також через підвищення робочих температур електронних і електричних пристроїв питання про електропровідність діелектриків та пов'язаних з нею явищ старіння (деградації) й електричного пробую, досить актуальне. Те ж саме стосується й оптичного пробую – лазерного руйнування прозорих діелектриків, який визначає граничнодопустиму променеву густину потужності в лазерних пристроях.

Як і електрична поляризація, електроперенесення зарядів відбувається головним чином під дією електричного поля. Але в електропровідність роблять внесок тільки деякі (вільні) електричні заряди, у той час, як поляризація являє собою напрямлене зміщення в електричному полі всіх зв'язаних зарядів діелектрика.

Під час поляризації обміну зарядами між діелектриком та металевими електродами не відбувається, тоді як для «наскрізної» електропровідності такий обмін обов'язковий. Тому процес перенесення заряду в діелектриках великою мірою залежить від матеріалу електродів, тоді як електричне зміщення зарядів (поляризація) майже не пов'язано з властивостями електродів (якщо немає контактних ЕРС). Однак чітке розрізнення електропровідності й поляризації можливе лише в постійному електричному полі. У змінному електричному полі розрізнення цих процесів є умовним.

Електричний струм у діелектриках через різноманітність типів незв'язаних заряджених частинок та механізмів їх генерації (збудження) являє собою досить складне фізичне явище.

Класифікацією електропровідності діелектриків відповідно до *типу носіїв заряду* виділено такі основні внески в неї:

- *електронний* – струм переносить негативно заряджені електрони або позитивно заряджені електронні вакансії (дірки);
- *поляронний* – коли електрони або дірки сильно зв'язані з кристалічною ґраткою і тому мають досить низьку рухливість;
- *іонний* – коли струм – це позитивно заряджені катіони або негативно заряджені аніони, або ж протилежно заряджені іонні вакансії.



При цьому разом з перенесенням заряду в постійному електричному полі відбувається й «перенесення речовини»;

– *моліонний* – якщо носії – це заряджені групи молекул або навіть заряджені макроскопічні частинки. У випадку позитивного заряду моліонів явище електроперенесення заряджених частинок називають *катафорезом*, а в разі негативного заряду моліонів – *анафорезом*.

Раніше вважали, що для діелектриків характерні здебільшого йонна й моліонна електропровідності. Щоб наголосити на цій обставині, у ранній науковій літературі діелектрики іноді називали *електролітами*, оскільки за йонної електропровідності в разі постійної напруги відбувається *перенесення речовини* – електроліз. Очевидно, що при цьому провідність згодом змінюється через виснаження носіїв заряду, бо в будь-якому діелектрику кількість вільних іонів або моліонів обмежена, а в разі постійної напруги ці носії поступово мігрують у приелектродні ділянки і там нагромаджуються. У зв'язку з цим йонна або моліонна електропровідність – одна з причин *електричного старіння* діелектриків. Однак у змінному електричному полі йони у приелектродній ділянці не нагромаджуються, і в цьому випадку йонна й моліонна електропровідності діелектриків такі ж стаціонарні, як і електронна.

Електронна електропровідність, як підтверджують дослідження останніх років, відіграє дуже важливу роль у процесі перенесення електричного заряду в діелектриках. Електронне перенесення заряду (на відміну від йонного і моліонного механізмів) – *стаціонарний процес* не тільки у змінних, але й у постійних полях, оскільки між діелектриком і електродами відбувається обмін однаковими за фізичною природою носіями заряду (електронами).

Дві найважливіші властивості діелектриків – здатність до поляризації та досить мала електропровідність – значною мірою *взаємообумовлені*. Електрони або дірки, звільнені в діелектриках через різні активаційні процеси, часто стають малорухливими, оскільки своїм полем вони поляризують деяку ділянку навколишнього діелектрика і під дією електричного поля вимушені переміщатися разом з такою ділянкою (*поларон*). Унаслідок цього навіть та невелика кількість вільних електронів, що з'являється у діелектрику внаслідок термічної активації домішок, не може спричинити бодай помітне перенесення електронного заряду саме тому, що в діелектрику йонна поляризація «уповільнює» переміщення носіїв заряду.

У свою чергу, саме низька концентрація носіїв заряду та їх мала рухливість зумовлюють *існування в діелектриках електростатичного поля*. У провідниках це поле екранується носіями заряду (у металах, наприклад, радіус екранування дорівнює міжатомній відстані). Отже,

електрична поляризація сприяє виникненню й існуванню в діелектриках порівняно стійкого стану з надзвичайно малою електронною провідністю. Але ця стійкість може бути порушена нагріванням діелектрика до високих температур або радіаційним опроміненням високої інтенсивності, зокрема когерентним оптичним (лазерним) випромінюванням. Тоді носії заряду генеруються у великій концентрації, екранують електричне поле, а діелектрик перетворюється в провідник (див. розд. 7).

Стабільність непровідного стану в діелектриках може порушити сильне електричне поле, що прискорює вивільнювані електрони (або дірки) до такої енергії, за якої вони вже не можуть бути «захоплені» поляризацією діелектричного середовища і набути «малорухомого» стану. *Швидкі електрони* діелектрика викликають ударну іонізацію, унаслідок чого відбувається лавинне наростання електронів, що в кінцевому підсумку призводить до електричного пробою – ізолятор перетворюється в провідник.

У деяких діелектриках стабільність непровідного стану може бути порушена й у слабких електричних полях без сильного розігрівання або опромінення. Порівняно невелика зміна зовнішніх умов – тиску, температури, магнітного або електричного поля – приводить до стрибкоподібного (у  $10^6$  –  $10^{12}$  разів) зростання електронної провідності, тобто ізолятор перетворюється в провідник. Це – фазовий перехід (ФП), за якого, разом зі зміною структури діелектрика, електрони визвільнюються від «поляризаційного» зв'язку і, як і в звичайному провіднику, екранують електричне поле. Такі ФП експериментально спостерігаються в оксидах перехідних металів, у низькорозмірних та «суперіонних» провідниках. На відміну від *необоротного* явища (електричного пробою) ФП з діелектричного стану в провідний – *оборотні* явища, оскільки вони не спричиняють руйнування діелектрика через зміну його структури й властивостей.

Різде й оборотне підвищення провідності в сильних полях спостерігається також в інжекційних процесах у зв'язку зі струмом, обмеженим просторовим зарядом. При цьому поява нестійкої провідності – оборотний процес (на відміну від пробою).

Електропровідність діелектриків, як і напівпровідників, активіційна: носії заряду виникають через різні процеси, що збуджують їх появу. Найбільш важливим процесом слід вважати *термічну активацію* – постійно діючий механізм появи в кристалах вільних електронів і слабозв'язаних іонів. До діелектриків зазвичай належать такі кристали, величина забороненої зони («енергетичної щілини» в електронному спектрі) яких більша за 2 – 3 еВ. Природно, що в разі настільки широкої забороненої зони термічна активація (генерація) власних носіїв у нор-

мальних умовах, тобто за температури близько 300 К, не може зумовити помітну власну електропровідність. Тому за нормальних і низьких температур електронна провідність діелектриків завжди *домішкова*.

Як відомо, у разі донорної домішки основними носіями заряду є електрони, а неосновними носіями – дірки. Такий діелектрик (як і напівпровідник) називають *електронним*, або *n-типу*. У разі акцепторної домішки електрони захоплюються домішковими атомами, тому основними носіями заряду будуть дірки (так умовилися називати вакантний квантовий стан у валентній зоні діелектрика чи напівпровідника). Такий діелектрик називають *дірковим*, або *p-типу*. Відповідно в ньому виникають за певних умов (у деякому інтервалі температур) електронні або діркові полярони.

Як власні, так і домішкові носії заряду у твердих діелектриках виникають переважно через термічну активацію. При цьому, крім процесу теплової *генерації* електронів і дірок, відбуваються процеси їх *рекомбінації*, за яких електрон і дірка взаємно знищуються. У діелектриках і напівпровідниках між тепловою генерацією і рекомбінацією носіїв устанавлюється динамічна рівновага, яка залежить від глибини залягання домішкових рівнів і температури. Тому носії заряду, утворені внаслідок термічної активації, називають *рівноважними*.

Якщо виникнення носіїв заряду спричиняється освітленням або опроміненням діелектрика, чи сильним електричним полем, їх називають *нерівноважними*, оскільки після припинення дії активаційного чинника концентрація носіїв заряду різко знижується до рівноважної.

Електрони й дірки в кристалах є квантовими збудженими станами, що характеризуються відповідно негативним ( $-e$ ) і позитивним ( $+e$ ) зарядами. Важливо відзначити, що маса електрона або дірки в кристалі може істотно відрізнитися від маси  $m_e$  електрона у вакуумі, більше того, вона залежить від напрямку руху електронів або дірок, будучи анізотропною (тензорною) величиною. Тому для опису електронного механізму електропровідності діелектриків і напівпровідників вводять поняття «*ефективна маса*»  $m_{\text{еф}}$ .

Ефективна маса електронів і дірок діелектрика часто виявляється аномально високою – у десятки і сотні разів більшою за  $m_{\text{еф}}$  металів і напівпровідників. Річ у тім, що вільні електрони в діелектриках перебувають у частково зв'язаному поляронному стані. Це явище характерне для іонних кристалів, оскільки кулонівська взаємодія особливо велика між електронами й іонами кристалічної ґратки. Унаслідок цього поблизу електрона або дірки кристалічна ґратка деформується. Поляроном називають ділянку спотвореної ґратки навколо електрона або дірки.

Зміст цього терміна полягає в тому, що електрон (дірка) поляризує своїм електричним полем ґратку діелектрика і локалізується в ділянці цього спотворення. При цьому локалізація відбувається зазвичай у досить малому об'ємі (кілька елементарних комірок) і зберігається тривалий час (відносно атомних масштабів). Полярон в кристалічній ґратці переміщується за рахунок енергії теплових флуктуацій швидким «стрибком» на сусідній вузол ґратки, причому час самого «стрибка» набагато менший від часу автолокалізації електрона. При цьому разом з електроном або діркою переміщується і вся спотворена ділянка, що й зумовлює підвищену ефективну масу полярона.

Підсумовуючи цей стислий виклад матеріалу про явища електропровідності діелектриків, слід розглянути різні аспекти цього явища. Крім уже розглянутої класифікації електропровідності за типами носіїв заряду, варто також розмежувати *різні механізми генерації* носіїв заряду в діелектриках:

– *термічна генерація* – відбувається завжди, причому як генерація «вільних» іонів, так і генерація електронів (дірок); тільки за термічної генерації утворюються рівноважні носії заряду;

– *інжекція* електронів або дірок – може відбуватися з металевих електродів за певних умов, причому носії, що з'являються, нерівноважні;

– *фотогенерація* зарядів у діелектрику – зумовлюється різними опроміненнями, причому виниклі електричні заряди також нерівноважні;

– *ударна іонізація* – відбувається в сильних електричних полях і також приводить до генерації нерівноважних носіїв; за лавинного наростання концентрації носіїв заряду ударна іонізація може спричинити електричний пробій.

Ще одним важливим аспектом електропровідності діелектриків слід визнати *механізми перенесення заряду*.

Механізм електроперенесення називають *дрейфовим*, якщо більшу частину часу носії заряду витрачають на рух (зокрема і на прискорений рух) в електричному полі, а меншу – на зіткнення, захоплення і розсіювання на інших частинках; дрейфова швидкість заряджених частинок під впливом електричного поля набагато нижча від швидкості їх хаотичного переміщення.

Для діелектриків важливим механізмом перенесення заряду слід вважати *«стрибковий»*, характерний як для іонної, так і для поляронної провідності; згідно з цим механізмом носії заряду більшу частину часу перебувають у локалізованому стані й зовсім мало часу витрачають на рух – «перескок» на сусідній вузол кристалічної ґратки.

У діелектриках можливий також і *дифузійний* механізм перенесення заряду, за якого за рахунок неупорядкованих хаотичних рухів носіїв заряду вирівнюється їх концентрація в діелектрику; при цьому носії заряду переміщуються з ділянки підвищеної концентрації в ділянку меншої концентрації однакових частинок, і струм може спостерігатися за відсутності зовнішнього електричного поля.

Важливу роль у процесах електроперенесення заряду в діелектриках відіграють *контактні явища* на межах діелектрика з металевими електродами. Стационарний постійний струм за іонної (точніше – катіонної) електропровідності може бути забезпечений тільки в тому разі, коли анод виготовлено з металу, іони якого переносять у діелектрику електричний заряд. Це стосується передусім технічних пристроїв, у яких використовується «суперіонна» електропровідність кристалів  $Rb_4Ag_3$ , провідність яких забезпечується іонами  $Ag^+$ . Анод таких пристроїв виготовляють зі срібла.

Контакт діелектрик–метал, який забезпечує вільний обмін носіями заряду, називають нейтральним. Інакше за постійної напруги носії заряду швидко вичерпуються і в приелектродній ділянці виникає *збіднений шар* з підвищеним електричним опором, а іонний струм через діелектрик згодом зменшується. Унаслідок цього розподіл електричної напруги всередині діелектрика стає неоднорідним. Такий процес називають *формуванням*. Через збіднення носіями заряду напруга електричного поля в діелектрику поблизу контакту діелектрика з металом підвищується.

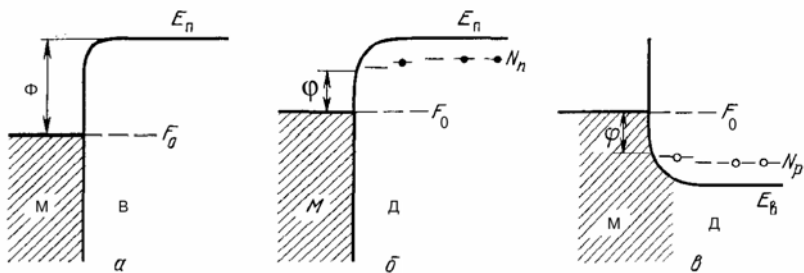


Рис. 4.1. Енергетичні діаграми контакту метал–вакуум (а) і двох випадків інжекційного контакту метал–діелектрик (б, в):  $F_0$  – рівень Фермі;  $\Phi$  – робота виходу електронів у вакуум;  $\varphi$  – знижений вигин зон бар’єр подвійного шару;  $N_p$  – рівні мілких пасток електронів (глибини не показано);  $N_n$  – рівні мілких пасток для дірок

Електронна електропровідність істотно полегшує обмін носіями заряду між діелектриком і електродами. Однак і в цьому разі густина струму істотно залежить від особливостей електронної структури контактної пари.

Контакт металу й діелектрика *нейтральний* (омічний), якщо робота виходу електрона з металу в діелектрик дорівнює роботі виходу електрона з металу у вакуум ( $\varphi = \Phi$ ); *блокувальний* (запірний), якщо  $\varphi > \Phi$ , й *інжекційний*, якщо  $\varphi < \Phi$ . Порівняльні енергетичні діаграми контактів метал – вакуум (М – В) метал – діелектрик (М – Д) показано на рис. 4.1. Стосовно діелектрика показано два варіанти: інжекційний контакт, що сприяє переходу електронів у зону провідності діелектрика (рівень дна цієї зони позначено через  $E_n$ ), та інжекційний контакт, що сприяє переходу дірок у валентну зону діелектрика (межу цієї зони позначено як  $E_v$ ).

#### 4.2. Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду

Різкі зміни – скачки провідності залежно від напруженості змінного електричного поля – можна спостерігати не тільки поблизу ФП чи в разі електричного пробую, але й під час інжекції електронів і дірок у діелектрик або напівпровідник. Процеси інжекції відбуваються в порівняно сильних електричних полях і призводять до різних нерівноважних явищ. Найбільш важливі явища зумовлює струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ).

Надлишкові електрони або дірки, введені в кристал з електродів методом інжекції, дозволяють одержати важливу інформацію про концентрацію і структуру дефектів у діелектриках та широкозонних напівпровідниках. Річ у тім, що багато структурних дефектів у кристалах виявляються своєрідними «вловлювачами-пастками», що захоплюють інжекційні носії заряду. Вивчаючи вольт-амперні характеристики СОПЗ, можна одержати важливі відомості про концентрації дефектів та енергії локальних станів – рівні вловлювання («рівні прилипання»), а також рівні рекомбінації зарядів і т. ін.

Найбільше вивчено процеси *монополярної* інжекції, коли в кристал вводяться носії тільки одного типу (або електрони, або дірки). У цьому разі інжекція відбувається тільки з одного електрода: у діелектрик проникають або електрони з катода, або дірки з анода. У випадку *біполярної* інжекції електрони і дірки вводяться в кристал окремо з двох протилежних електродів.

Монополярна і біполярна інжекції носіїв заряду – це нерівноважні процеси, за яких порушується електрична нейтральність в об'ємі кристала. Водночас рівноважні носії (наприклад, теплові) генеруються попарно й електричної нейтральності не порушують. Унаслідок пору-

шення електронейтральності в діелектрику утворюється просторовий (об'ємний) заряд, що частково захоплюється дефектами-влочлювачами. В умовах існування просторового заряду залежність густини струму від напруженості поля стає нелінійною (закон Ома порушується).

Аналогією інжекційних процесів може служити добре вивчене явище *емісії електронів у вакуум з нагрітого катода*. Об'ємний заряд, створений емітованими електронами і розміщений над катодом, за рахунок кулонівського відштовхування електронів обмежує їх подальше випаровування і призводить до нелінійності електричного струму, що проходить через вакуумний діод:

$$j = aU^{3/2}d^{-2},$$

де  $a$  – константа;  $d$  – відстань між катодом і анодом. У цьому виразі використовується *електрична напруга*  $U$  (а не напруженість поля  $E$ ) у зв'язку з тим, що величина  $E$  не постійна в просторі між електродами. З тієї ж причини густина струму змінюється обернено пропорційно *квадратові* (а не першому степеню) відстані між електродами. Таким чином, нелінійність провідності виявляється вже за об'ємного заряду у вакуумі, тобто виконується (замість закону Ома) *закон степеня трьох других*.

Закономірності інжекції електронів і дірок у діелектрик складніші від закономірностей емісії у вакуум. По-перше, у кристалах носії заряду взаємодіють з коливаннями кристалічної ґратки, унаслідок чого відбувається їх розсіювання, а також уможливорюється перехід у малорухомий поляронний стан. По-друге, дефекти кристалічної структури можуть захоплювати частину носіїв заряду й спонукати до їх локалізації в кристалі. І, нарешті, на відміну від вакуумного діода, у кристалі можлива *подвійна інжекція* і взаємна компенсація негативного та позитивного об'ємних зарядів, а також рекомбінація електронів і дірок.

Енергетичну діаграму інжекційного контакту метал – діелектрик показано на рис. 4.1. На практиці реалізація таких контактів досить складне завдання. Однак ефективний рівень інжекції можна забезпечити і за блокувальних контактів за умови досить високої напруженості електричного поля та досить тонкого потенціального бар'єра на межі метал – діелектрик, який уможливує тунелювання електронів. Для підвищення рівня інжекції застосовують також підсвічування діелектрика через напівпрозорий електрод (тобто для генерації нерівноважних носіїв заряду використовують фотоефект). Поширений спосіб підвищення інтенсивності інжекції – використання металевого вістря, поблизу якого напруженість електричного поля різко підвищується. В усіх цих випад-

ках густина струму інжекції, навіть обмеженого просторовим зарядом, виявляється в тисячі разів вищою за електронний струм, зумовлений рівноважними носіями заряду.

Розглянемо *монополярну інжекцію*. У діелектрику без структурних дефектів (пасток) просторовий заряд зумовлений порушенням електронейтральності і залежить від кулонівського відштовхування електронів у ґратці. Зміна густини струму, обмеженого просторовим зарядом, від електричної напруги описують виразом

$$j = u\varepsilon U^2 d^{-3},$$

де  $u$  – рухливість носіїв заряду;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність;  $d$  – відстань між електродами. Основні закономірності «безпасткового» СОПЗ – квадратична залежність струму від напруги й обернена кубічна залежність від товщини діелектрика – підтверджуються експериментально.

Вольт-амперну характеристику діелектрика, у якому немає рівнів уловлювання для електронів (дірок) і, крім СОПЗ, проходить струм, зумовлений рівноважними носіями заряду, показано на рис. 4.2. Залежність  $j(U) = a + b^2$  складається з двох легко розділюваних ділянок. На першій ділянці (за малих напруг, менших за  $U_1$ ) електричний струм малий і густина струму пропорційна напрузі: виконується закон Ома. На другій ділянці, починаючи з напруги  $U_1$ , переважає СОПЗ, для якого характерна *квадратична* залежність струму від напруги. Тому вище  $U_1$  нахил характеристики  $\lg j(\lg)$  стає вдвічі більшим, ніж на першій ділянці. Строго квадратичну характеристику СОПЗ використовують у досить чистих монокристалах, а іноді – наприклад, в аналогових пристроях обчислювальної техніки.

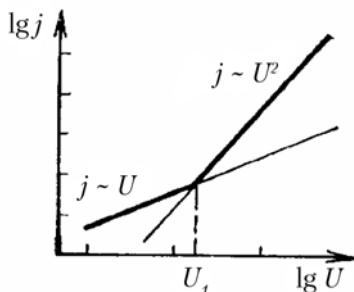


Рис. 4.2. Струм у кристалах без дефектів у разі монополярної інжекції (тут і на рис. 4.3 кожне ділення на осях відповідає зміні струму або напруги на порядок)



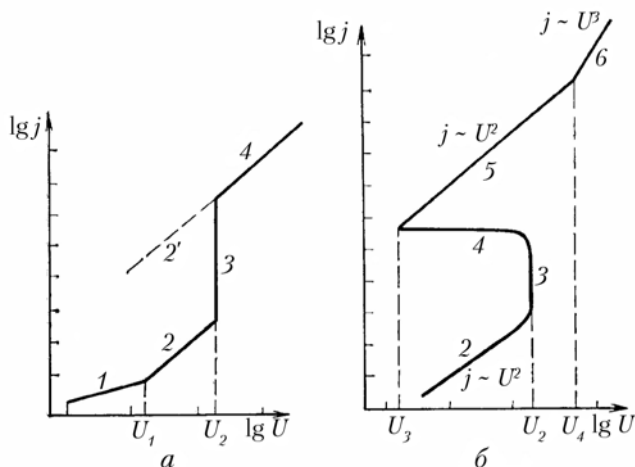


Рис. 4.3. Струм у кристалах з дефектами в разі монополярної (а) і біполярної (б) інжекції

Вольт-амперна характеристика діелектрика з дефектами-вловлювачами відрізняється від розглянутого вище ідеалізованого випадку. Крім лінійної ділянки 1 і квадратичної залежності 2 для нерівноважної електропровідності  $j(U)$  (рис. 4.3, а) зображено також ділянку 3 – *ступінчастого зростання* струму за напруги  $U_2$ . Потім на ділянці 4 залежність  $j(U)$  знову стає квадратичною. Екстраполяція ділянки 4 на малі напруги (ділянка 2) свідчить про збільшення рухливості носіїв заряду вище від напруги  $U_2$ .

У разі низьких рівнів інжекції (ділянка 2) ефективна дрейфова рухливість електронів (дірок) знижується внаслідок того, що в околі структурних дефектів відбуваються мікропроцеси захоплення і звільнення електронів дефектами-вловлювачами («прилипання електронів»). Таке гальмування на пастках знижує рухливість носіїв заряду і рівень СОПЗ порівняно з бездефектними кристалами. Якщо напруга  $U > U_2$ , усі пастки-вловлювачі виявляються заповненими, і струм ступінчато підвищується (ділянка 3) ті носії заряду інжекції, які не гальмуються на пастках-уловлювачах. Тому за величиною напруги  $U_2$  визначають концентрацію дефектів, а за величиною стрибка струму – глибину залягання рівнів уловлювання у «забороненій зоні» діелектрика або напівпровідника. Чим ближче рівні «прилипання»  $N_n$  до дна зони провідності  $E_n$  (див. рис. 4.1), тим меншим виявляється стрибок струму на ділянці 3. Для дірок відповідно глибина «рівня прилипання»  $N_p$  відраховується від поверхні валентної зони  $E_v$ .

Наведений на рис. 4.3, *a* приклад відповідає випадкові, коли всі дефекти однакові і їхні рівні залягають неглибоко (вище від рівня Фермі, оскільки  $U_1 < U_2$ ). Інакше, якщо  $U_1 > U_2$ , вертикальний стрибок густини струму на ділянці 3 починався б уже на ділянці виконання закону Ома (на ділянці 1). Отже, уже тільки за виглядом вольт-амперної залежності СОПЗ у процесі монополярної інжекції можна встановити, чи пастки-вловлювачі *мілкі*, чи *глибокі*.

Якщо наявні кілька типів дефектів, енергетичні рівні яких перебувають у «забороненій зоні» на різній глибині, на залежності  $j(U)$  з'являється кілька вертикальних ділянок, кожна з яких дозволяє визначити як концентрацію, так і глибину залягання відповідних рівнів. Якщо ж енергетичні рівні розподілені в деякому інтервалі в забороненій зоні, то ділянка 3 на рис. 4.3, *a* буде мати вигляд не вертикальної, а пологої лінії, за кутом нахилу якої можна знайти функцію розподілу рівнів «прилипання» за енергіями.

Дані про енергетичні характеристики дефектів важливі для розроблення нових діелектричних і напівпровідникових матеріалів, призначених для використання в приладах електронної техніки. Описана вище методика за порівняно нескладних електричних вимірювань (вольт-амперних характеристик) дозволяє судити про мікроскопічну структуру кристалів.

Можна використовувати в техніці також і різко нелінійну ділянку вольт-амперної залежності СОПЗ у кристалах з дефектами, оскільки іноді на ділянці 3 струм зростає в тисячі разів. Прилади з такою характеристикою можуть бути основою стабілізаторів напруги й інших порогових пристроїв.

**Біполярна інжекція** носіїв заряду характеризується ще складнішими вольт-амперними характеристиками, ніж монополярна. Один з типових випадків такої характеристики подано на рис. 4.3, *б*. Передбачається, що діелектрик містить тільки один тип неглибоких рівнів. Лінійну ділянку, на якій виконується закон Ома, на рис. 4.3, *б* не показано. На ділянці 2 роль пасток-уловлювачів, як і у випадку монополярної інжекції, зводиться до зниження рухливості носіїв заряду.

Особливості подвійної інжекції виявляються на ділянці 4 розглянутої характеристики. З підвищенням густини струму на ділянці 3 електронні й діркові ділянки просторового заряду взаємно проникають одна в одну: електрони нейтралізують дірковий об'ємний заряд біля анода, а дірки, у свою чергу, нейтралізують електронний об'ємний заряд біля катода. При цьому обмежувальна дія просторового заряду значною мірою послаблюється, у результаті чого густина струму продовжує зростати зі зниженням напруги, яка на ділянці 4 залежності  $j(U)$  падає

від монополярного порогового потенціалу  $U_2$  до значно меншої величини  $U_3$ . Ділянка нестійкого струму між  $U_2$  і  $U_3$  характеризує наявність у діелектрику електронно-діркової плазми інжекції.

Різке зниження електричного опору діелектрика на ділянці 4 (область «негативного опору») іноді трактується як електричний пробій. Такому уявленню відповідає також підвищення тунелювання електронів поблизу контактів, що поставляють нерівноважні носії заряду. Дійсно, у діелектрику в околі нестійкості не тільки виявляється *ударна іонізація* швидкими електронами, яка підвищує концентрацію носіїв заряду, але й спостерігається активізація *фотонпроцесів* за рахунок інтенсивної рекомбінації електронів і дірок.

Однак на відміну від дійсного пробою (див. розд. 5), за якого струм зростає необмежено і відбувається руйнування кристала, підвищення струму в електронно-дірковій плазмі, утвореній за рахунок подвійної інжекції, обмежене. По-перше, необмеженому зростанню струму перешкоджає рекомбінація електронів і дірок, якій сприяють окремі дефекти кристалічної ґратки – центри рекомбінації. По-друге, зростання струму в плазмі все-таки обмежується об'ємними зарядами, дія яких лише частково нейтралізується носіями заряду протилежного знака.

Таким чином, подвійна інжекція створює в діелектрику (або в широкозонному напівпровіднику) унікальний випадок «часткового пробою», який не призводить до необоротного руйнування кристала й розвитком якого можна керувати, змінюючи напругу (або параметри електричного кола з діелектриком). Нестійкість (тобто ділянки *негативного опору*) характерна для приладів з подвійною інжекцією. Це явище використовують для розроблення різних приладів електронної техніки: перемикальних пристроїв, генераторів тощо. Ефект *випромінювання світла*, що виникає внаслідок рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, покладено в основу роботи інжекційних лазерів. Для них використовують широкозонні напівпровідники (які прозорі в довгохвильовій оптичній частині спектра і близькому ІЧ діапазону хвиль).

Повертаючись до рис. 4.3, б, відзначимо, що ділянка 5 вольт-амперної характеристики  $j(U)$  також характеризується квадратичним законом СОПЗ в умовах високої рухливості носіїв заряду (аналогічно ділянці 4 на рис. 4.3, а). Однак подальше підвищення напруги до значення  $U_4$  змінює характер залежності  $j(U)$ , що стає *кубічною*:

$$j = a \varepsilon u_n u_p \tau U^3 d^{-5},$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність;  $\tau$  – час життя носіїв заряду;  $a$  – параметр кристала;  $u_n$  і  $u_p$  – рухливості електронів і дірок відповідно. За значенням напруги  $U_4$  можна визначити концентрацію рівнів рекомбінації. Цікаво відзначити, що у випадку подвійної інжекції залежність

струму від відстані між електродами стає ще сильнішою, ніж за монополярної ( $j \sim d^{-5}$ ). Тому дослідження і використання цього явища потребують досить тонких зразків діелектриків або напівпровідників і, відповідно, удосконаленої тонкоплівкової технології.

Біполярна інжекція може мати багато інших варіантів вольт-амперних характеристик, що відрізняються від характеристики, показаної на рис. 4.3, б. На особливості залежності  $j(U)$  впливають глибина залягання рівнів «прилипання» електронів і дірок, рухливість носіїв заряду, а також ефективність їх рекомбінації. Дуже велике значення мають також якість і характер інжекційних контактів.

Таким чином, інжекція електронів і дірок з металевих електродів у діелектрик зумовлює складні нелінійні залежності електронного струму від електричного поля. Дослідження струмів, обмежених просторовим зарядом, дозволяють пізнати природу дефектів кристалічної структури діелектриків і напівпровідників. У тонких плівках нелінійна провідність, зумовлена інжекцією, виникає вже за низької напруги, що застосовується в технічних приладах сучасної електроніки.

## 5. Діелектричні втрати, електричний пробій і старіння

Активні діелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях. Тому важливо знати, як виявляють себе різні механізми поглинання електромагнітної енергії в динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної теплової поляризації*  $q$  розрізняються (їх докладно розглянуто в третьому розділі). Однак у частотних залежностях діелектричної проникності (див. рис. 3.4 і 3.5) не показано частотного ходу діелектричного поглинання енергії – втрат. Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності  $\epsilon(\omega)$  *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності  $\epsilon'(\omega)$ , а в другому – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням  $\epsilon'(\omega)$  у діапазоні дисперсії. В обох випадках в діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат  $\epsilon''(\omega)$ .

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або ті особливості механізму поляризації. Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час, як зміна величини  $\epsilon$  може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є чутливим індикатором зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля й ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

### 5.1. Тангенс кута діелектричних втрат

Величина діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат*  $\text{tg } \delta$ . Особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є комплексна діелектрична проникність:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega), \quad \text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon',$$

де  $\epsilon' = \epsilon$ ;  $\epsilon''$  – коефіцієнт утрат.

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною коловою діаграмою, за якою втрати визначають

за допомогою кута  $\varphi$  – кута між векторами напруги і струму (рис. 5.1). Але для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут  $\varphi$  дуже мало відрізняється від  $\pi/2$ . Тому діелектричні втрати характеризують кутом  $\delta$ , що доповнює кут  $\varphi$  до  $\pi/2$ . Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності  $j_a$  до струму зміщення  $j_r$ .

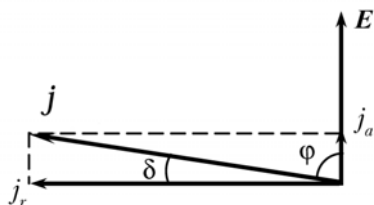


Рис. 5.1. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

Так само, як і величина  $\varepsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності діелектричної проникності. Зазначимо, що введення  $\text{tg } \delta$  як характеристики втрат має фізичний зміст лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

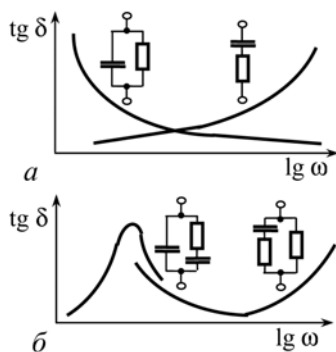


Рис. 5.2. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика з втратами

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 5.2. Властивості такого

діелектрика,  $\text{tg } \delta$  якого зменшується з підвищенням частоти, описує паралельна схема заміщення. Цей випадок, як правило, характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, зростання  $\text{tg } \delta$  пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення діелектрика з втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 5.2, а, де використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

Таким чином, ту або ту схему заміщення для опису властивостей діелектрика вибирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність  $\text{tg } \delta$  багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 5.2, а. Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 5.2, б), – можна одержати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності  $\text{tg } \delta(\omega)$ .

## 5.2. Класифікація мікроскопічних механізмів втрат

Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 5.3). Найпростіший механізм утрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. Цей механізм тією чи тією мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам. Розсіювання носіїв заряду під час співударянь з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) і їх розсіювання на коливаннях ґратки і дефектах (у кристалах) – найважливіший важливим механізм перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках.

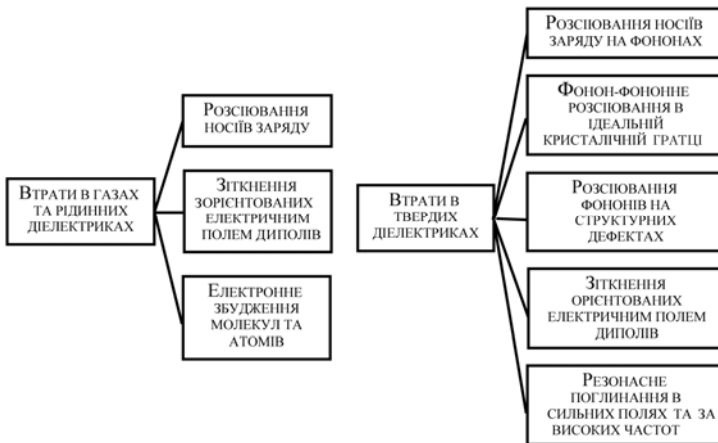


Рис. 5.3. Класифікація механізмів діелектричних втрат

Специфічний механізм утрат у діелектриках – **поляризаційні втрати**, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестационарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний. За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулеві.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності). При цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

### 5.2.1. Діелектричні втрати на електропровідність

Під час спрямованого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфі або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу здобувають від електричного поля енергію. Придбана енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже, й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат  $\epsilon''$ , тангенса кута втрат  $\text{tg } \delta$  і потужність розсіювання енергії  $p$  в одиниці об'єму діелектрика.

Усі наведені параметри залежать тільки від густини активного струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, поданих на рис. 5.4, випливає, що електропровідність позначається на величині  $\text{tg } \delta$  та коефіцієнті втрат  $\epsilon''$  здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як  $1/\omega$ . Питома потужність втрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ( $p = aE^2$ ). Отже, зниження  $\epsilon''$  і  $\text{tg } \delta$  з підвищенням частоти не означає зменшення тепловиділення в діелектрику, оскільки параметр  $p$  прямо пропорційний частоті  $\omega$ .

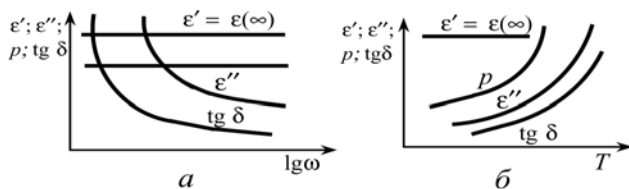




Рис. 5.4. Частотна (а) й температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, у яких переважають втрати провідності

Частотні характеристики розглянутих параметрів показано на рис. 5.4, а. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації,  $\epsilon = \epsilon(\infty)$ , і не залежить від частоти. Як  $\operatorname{tg} \delta$ , так і  $\epsilon''$  зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат  $p$  при цьому постійна.

Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 5.4, б. Усі вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність (підрозд. 2.1). Видно, що електропровідність робить вагомий внесок у  $\operatorname{tg} \delta$  і  $\epsilon''$  за високих температур та низьких частот. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна знехтувати.

### 5.2.2. Діелектричні втрати в разі теплової поляризації

Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються в локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. третій розділ). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) становить зазвичай  $10^{-3} - 10^{-10}$  с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц – 100 ГГц).

Тому теплова поляризація якраз і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати в діапазоні частот 50 Гц – 100 ГГц. Проте міграційна (об'ємно-зарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм і призводить до нестабільності  $\epsilon(\omega, T)$  і втрат за інфранизьких частот ( $10^{-3} - 10^2$  Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (5.1)$$

де  $\varepsilon(0)$  і  $\varepsilon(\infty)$  – величини діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно з частотою дисперсії  $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$ , де  $\tau$  – час релаксації. Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, показано на рис. 5.5. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  і  $\text{tg } \delta$ . За низької частоти ( $\omega \rightarrow 0$ ) діелектрична проникність  $\varepsilon' = \varepsilon(0)$ , а за високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ )  $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$ . Якщо частота  $\omega = 1/\tau$ , діелектричний внесок  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  зменшується рівно вдвічі (рис. 5.5, а). За відсутності електропровідності  $\varepsilon'' = 0$  як за низьких частот (коли  $\omega \rightarrow 0$ ), так і за високих (коли  $\omega \rightarrow \infty$ ). Легко показати, що  $\varepsilon''(\omega)$  має максимум за частоти  $\omega = 1/\tau$ , тобто за такої частоти, коли внесок  $\varepsilon_{\text{рел}}$  знижується вдвічі (рис. 5.5, в).

Частотна залежність  $\text{tg } \delta$  також характеризується максимумом:

$$\text{tg } \delta_{\text{макс}} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\text{tg } \delta_{\text{макс}}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}. \quad (5.2)$$

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум  $\varepsilon''$  (рис. 5.5, з).

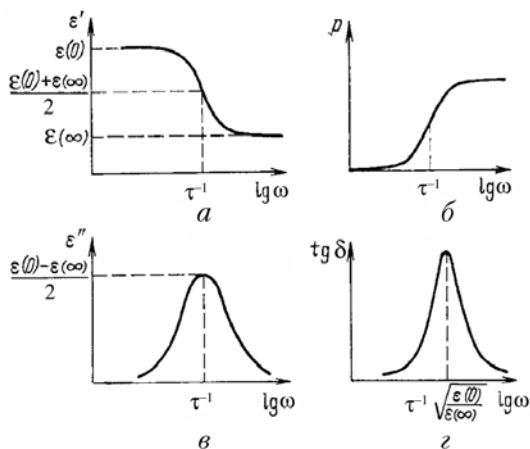


Рис. 5.5. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) та тангенса кута втрат (з), у яких переважають теплові механізми поляризації

Із формули для питомої потужності діелектричних втрат  $p$  за релаксаційної поляризації (див. рис. 5.4) випливає, що в разі низьких час-

тот, коли релаксаційна поляризація встигає установитися в часі, діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії  $\omega = 1/\tau$ , то  $p = 0,5gE^2$ , де параметр  $g = \alpha_{\tau}\epsilon_0$ , – реактивна провідність. За високих частот, коли  $\omega\tau \gg 1$ , втрати досягають максимального значення, що дорівнює  $gE^2$ , і далі від рівняння частоти не залежать (рис. 5.6, б). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних діелектриків унесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, украй небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину  $\epsilon$ , істотно збільшують утрати.

Температурні залежності  $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$  у разі релаксаційної поляризації також характеризуються максимумами. За експериментальними даними про температурні залежності  $\text{tg } \delta(T)$  і  $\epsilon(T)$  визначають висоту потенціального бар'єра  $U$ , який частинки (іони, диполі або електрони) долають у релаксаційному процесі електродифузії.

Для розрахунку  $U$  досить визначити температури  $T_1$  і  $T_2$  за двох значень частот ( $\omega_1$  і  $\omega_2$ ), що зумовлюють максимальні втрати:

$$U = [kT_1T_2 / (T_2 - T_1)] \ln (\omega_2/\omega_1). \quad (5.3)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

### 5.2.3. Діелектричні втрати в разі пружної поляризації

Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зміщенню частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану. Тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, у якому діелектричні втрати враховують уведенням коефіцієнта затухання (табл. 5.1).

Дисперсія  $\epsilon$  за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}. \quad (5.4)$$

Тут  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$  – власна частота осцилятора, де  $c$  – пружна постійна;

$m$  – маса коливного заряду  $q$ ;  $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$  – діелектричний внесок  $n$  осциляторів;  $\Gamma = \lambda/\omega_0$  – відносне затухання, де  $\lambda$  – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання (див. рис. 5.3).

Таблиця 5.1.

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon(\infty) = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\varepsilon''(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\text{tg} \delta(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \varepsilon \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\frac{\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}}{\text{(при } \omega \ll \omega_0)}$
$\rho(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon \text{tg} \delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$
$\varepsilon''_{\text{макс}}(\omega)$	–	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}$ (при $\omega = 1/\tau$ )	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)}$ (при $\Gamma < 1$ )

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії  $\varepsilon$  показано в табл. 5.1, а частотні залежності  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  загасального осцилятора – на рис. 5.7. Значення коефіцієнта втрат  $\varepsilon''(\omega)$  завжди додатне, тоді, як величина  $\varepsilon'$  може бути як додатною, так і від'ємною. За низької частоти (якщо  $\omega \ll \omega_0$ ) як  $\varepsilon'$ , так і  $\varepsilon''$  зростають з підвищенням частоти і в разі  $\omega \approx \omega_0$  мають максимум.

Із підвищенням частоти надалі залежності  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  розрізняються. Після досягнення свого максимального значення величина  $\varepsilon'$  різко зменшується і коли частота  $\omega = \omega_2$ , стає мінімальною (рис. 5.6, а). Потім  $\varepsilon'(\omega)$  знову зростає з підвищенням частоти, і за високої частоти ( $\omega \rightarrow \infty$ )

досягає насичення:  $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon(\infty)$ . Для пружної іонної поляризації кристалів  $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$ , тобто являє собою оптичний внесок електронної поляризації.

Для частот, що визначають максимум і мінімум  $\varepsilon'(\omega)$ , можна отримати формулу  $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$ . Коли загасання мале ( $\Gamma \ll 1$ ), стає справедливим наближення  $\omega_{1,2} = \omega_0 (\sqrt{1 \pm \Gamma/2})$ . Максимальні і мінімальні значення діелектричної проникності за частот  $\omega_1$  і  $\omega_2$  відповідно дорівнюють:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}, \quad \varepsilon_{\text{min}} = \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації  $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора  $\omega_0$ . На рис. 5.6, б цю частоту позначено:  $\omega_3 = \omega_0$ . Може виявитися, що в деякому діапазоні частот  $\omega_4 < \omega < \omega_5$  величина  $\varepsilon'(\omega) < 0$ ; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й мале загасання коливань.

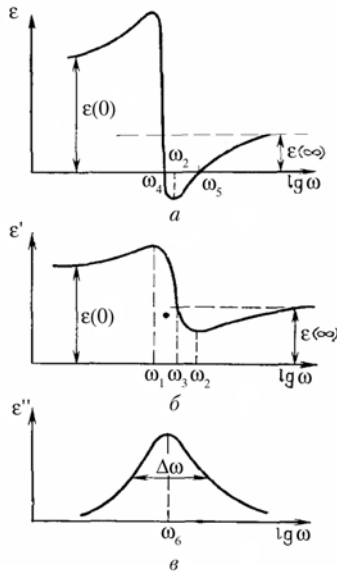


Рис. 5.6. Частотні залежності  $\varepsilon'$  за різних затухань (а, б) та коефіцієнта втрат  $\varepsilon''$  (в) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

На частотній залежності  $\varepsilon''$ , як видно на рис. 5.6, б, спостерігається максимум за частоти  $\omega_6$  в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання досить мале, то  $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$ . Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні  $\varepsilon''/2$ . У разі невеликого загасання  $\varepsilon_{\max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$ , і півширину визначають відносним загасанням  $\Delta\omega/\omega = \Gamma$ . Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнту втрат  $\varepsilon''(\omega)$ . Частота  $\omega_6$ , за якої справджується цей максимум, і півширина кривої  $\varepsilon''(\omega)$  дозволяють визначити основні параметри  $\omega_0$  і  $\Gamma$  осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки, якщо  $\Gamma \ll 1$ .

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації не зручна характеристика, оскільки зі зміною знака  $\varepsilon'(\omega)$  він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції  $\operatorname{tg} \delta$  стає нескінченним. Тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії  $\varepsilon$  описують коефіцієнтом втрат  $\varepsilon''(\omega)$ . Однак для дослідження діелектричних утрат окремо від резонансної дисперсії (якщо  $\omega \ll \omega_0$ ) параметр  $\operatorname{tg} \delta$  може виявитись зручним для застосування (див. рис. 5.5).

У величину  $\operatorname{tg} \delta$  роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розміщені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються в протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристали іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації ґратки зумовлюють *двофонову* взаємодію – розсіювання оптичних фоновів на статичних полях деформацій. Це – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фонон-фононні взаємодії. Ці взаємодії зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної ґратки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифонові* або *чотирифонові* процеси.

Трифонові взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фоновів розпадається на два акустичні. Звичайно, поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

### 5.3. Діелектрична спектроскопія

Під *дисперсією* діелектричної проникності розуміють її залежність від частоти електричного поля:  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ . Цей термін запозичено з оптики; дисперсія – частотна залежність коефіцієнта заломлення  $n = n(\omega)$ . У фізиці твердого тіла дисперсією зазвичай називають залежність енергії квазічастинки  $W = \hbar\omega$  від квазіімпульсу  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . В оптичній та ІЧ областях спектра залежність  $W(\mathbf{p})$  зводиться до опису дисперсії хвиль рівняннями вигляду  $\omega(\mathbf{k})$ , які виражають залежність фазової швидкості хвилі від частоти, що відповідає залежності  $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ , тобто частотній залежності діелектричної проникності  $\varepsilon(\omega)$  з урахуванням просторової дисперсії.

Важливою властивістю діелектричної дисперсії варто вважати виконання співвідношень Крамерса – Кроніга, що зв'язують частотну залежність дійсної і уявної частин комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ :

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\Omega) \left[ \frac{\omega^2 - \Omega^2}{\omega^2 + \Omega^2} \right] \Omega d\Omega;$$

$$\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty] \omega (\Omega^2 - \omega^2)^{-1} \Omega d\Omega.$$

Ці співвідношення дозволяють за відомою частотною залежністю поглинання  $\varepsilon''(\Omega)$  обчислити частотну залежність діелектричної проникності  $\varepsilon'(\omega)$ . Навпаки, за частотною залежністю  $\varepsilon'(\Omega)$  аналітично (або числовим методом за допомогою ЕОМ) можна визначити частотну залежність коефіцієнта втрат  $\varepsilon''(\Omega)$ .

Співвідношення Крамерса – Кроніга універсальні для опису явища дисперсії  $\varepsilon$  і дозволяють не тільки контролювати експериментальні результати, але й одержати цікаві прогнози про діелектричні втрати. Наприклад, з рівняння (5.5) можна обчислити статичну діелектричну проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + 2/\pi \int \varepsilon''(\Omega) [\omega^2 - \Omega^2]^{-1} \Omega d\Omega.$$

Інші комплексні параметри, що описують поширення електромагнітних хвиль у діелектрику, і є традиційними для того або того частотного діапазону, однозначно визначаються через комплексну величину  $\varepsilon^*$ . У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках найчастіше спостерігаються кілька діапазонів дисперсії  $\varepsilon^*(\omega)$ , які утворюють *діелектричний спектр*.

Дослідження діелектричних спектрів – один з важливих фізичних методів вивчення властивостей діелектриків. Частотна залежність  $\epsilon$  дає змогу створити якісне чітке уявлення не тільки про фізичну природу, а й про механізми діелектричної поляризації і втрат у тій або іншій речовині. Крім того, можна одержати кількісні дані про *характеристичні частоти* ( $\Omega_k$ ) і *діелектричні внески*  $\Delta\epsilon_k = [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]_k$  цих механізмів поляризації. Дослідження діелектричних спектрів у температурному інтервалі, тобто  $\epsilon^*(\omega, T)$ , дозволяє визначити температурну залежність характеристик частот та інших параметрів різних механізмів поляризації. Підвищений інтерес становить також дослідження впливу напруженості електричного поля на властивості діелектрика в діапазоні дисперсії  $\epsilon$ , тобто дослідження складного комплексу залежностей  $\epsilon^*(\omega, T, E)$ .

Щоб ґрунтовно дослідити діелектричний спектр, потрібно виконати діелектричні вимірювання в досить широкому діапазоні частот. Цей спектр містить не тільки низькочастотний діапазон ( $10^{-3} - 10^8$  Гц), але й надвисокочастотний ( $3 \cdot 10^8 - 10^{11}$  Гц), субміліметровий ( $10^{11} - 10^{12}$  Гц) та ГЧ ( $10^{12} - 10^{14}$  Гц) діапазони. Для таких досліджень використовують різні експериментальні методи й установки.

Дисперсія  $\epsilon$  характеризується різними параметрами, які визначають з експериментальних даних. *Дисперсійною частотою* називають таку частоту, за якої спостерігається максимум  $\epsilon''(\omega)$ . *Ширину* спектра визначають за різницею частот, за якої цей максимум знижується вдвічі. *Глибиною дисперсії*  $\epsilon$  можна вважати відносний внесок у величину  $\epsilon(0)$  того механізму поляризації, що «виключається» у процесі дисперсії, тобто параметр  $[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] / \epsilon(0)$ , де  $\epsilon(\infty)$  – високочастотна діелектрична проникність (після закінчення цієї дисперсії).

Математичні закономірності, що описують зміни  $\epsilon^*(\omega)$ , установлюють, виходячи з простих модельних уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в діелектриках у змінному синусоїдному полі. Розрізняють *релаксаційну* дисперсію, коли  $d\epsilon'/d\omega < 0$  і  $\epsilon''$  має пологий максимум, і *резонансну*, коли  $d\epsilon'/d\omega$  змінює знак і  $\epsilon''$  має різкий максимум. Найпростіші рівняння, які описують два види дисперсії, – відповідно рівняння Дебая та рівняння Друде – Лоренца:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)](1 + i\omega\tau)^{-1}; \quad (5.5)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)][1 - (\omega/\omega_T)^2 + i\Gamma\omega/\omega_T]^{-1}, \quad (5.6)$$

де  $\tau$  – час релаксації, що залежить від температури:  $\tau = (2\nu)^{-1} \exp(U/k)$ . Параметр  $U$  – потенціальний бар'єр, який долають заряджені



частинки тепловими стрибками;  $k$  – постійна Больцмана;  $\nu$  – частота коливань частинок;  $\omega_T$  – поперечна оптична частота;  $\Gamma = \gamma/\omega_T$  – відносне загасання осцилятора; параметр  $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]$  характеризує діелектричні внески відповідно релаксатора або осцилятора. У разі великого загасання осцилятора ( $\Gamma > 1$ ) рівняння (5.6) переходить у рівняння (5.5), у якому  $\tau = \Gamma/\omega_T$ , тобто осцилятор стає «перегальмованим».

У досить сильних електричних полях мають виявлятися нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму. Іонна поляризація в цьому розумінні не є винятком. Нелінійність виникає у тих випадках, коли сильне електричне поле саме по собі зумовлює перекидання іонів через потенціальний бар'єр  $U$ . (У слабких полях це перекидання спричиняється тепловими флуктуаціями, а електричне поле лише змінює імовірність перекидань). Нелінійна поляризованість для іонної теплової поляризації, наприклад, визначають аналітично таким чином:

$$\alpha_{it} = q\delta(6F)^{-1}th[\Delta U/(k)],$$

де  $\Delta U$  – зміна потенціального бар'єра для його іона, який долає іон із вмиканням електричного поля. Час релаксації також залежить від напруженості електричного поля:

$$\tau = \tau_0 th^{-1}[\Delta U/(k)] = \tau_0 \{1 - 1/8[q\delta F/(k)]^2 + \dots\},$$

де  $F$  – електричне поле, що діє на іон (або диполь). Звідси випливає, що в сильному електричному полі, коли виникають спричинені полем перекидання іонів через потенціальний бар'єр, теплова (стрибкова) поляризація встановлюється трохи швидше.

Якщо в діелектрику в досліджуваному діапазоні частот немає ні релаксаційної, ні резонансної дисперсії, то  $\varepsilon'(\omega)$  залишається постійною величиною, а  $\varepsilon''(\omega)$  визначається питомою провідністю  $\sigma$  і знижується зі зростанням частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\sigma/\omega\varepsilon_0, \quad (5.7)$$

де  $\varepsilon_0$  – електрична постійна. Рівняння (5.7) не є дисперсійним, хоча воно й описує залежність  $\varepsilon^*(\omega)$ . Якщо величина провідності  $\sigma$  не залежить від частоти, то електропровідність не може робити внесок у дійсну частину діелектричної проникності  $\varepsilon'$ .

Отже, маємо три основні частотні залежності  $\varepsilon^*(\omega)$ , виражені формулами (5.5), (5.6) та (5.7). Однак під час експериментальних досліджень діелектриків іноді не можна встановити, настільки повно визначено закономірності. Це найчастіше трапляється через неминучі похибки вимірювань  $\varepsilon'$  та  $\varepsilon''$ . Крім того, часто діелектрична проникність і

втрати мало змінюються з підвищенням частоти в досить широкому діапазоні частот. Це може означати, що поляризація в реальних діелектриках призводить до надто пологого, «розмитого» дисперсійного спектра  $\varepsilon^*(\omega)$ , ніж можна очікувати з розглянутих моделей поляризації. Для опису розмитих діелектричних спектрів обидві наведені теоретичні моделі – Дебая і Лоренца, що описують відповідно релаксаційний і резонансний спектри  $\varepsilon(\omega)$ , потребують перетворення.

#### 5.4. Електрична міцність діелектриків

У сильному електричному полі в зв'язку з електроперенесенням зарядів у діелектрику відбуваються *необоротні* зміни властивостей – електричне старіння й пробій, що супроводжуються для твердих діелектриків руйнуванням. Пробій настає з досягненням деякого граничного поля, вище якого електрична міцність (яка характеризується малим стаціонарним струмом) порушується. У разі пробію струм через діелектрик катастрофічно зростає, і крізь діелектрик проходить потужний електричний розряд (іскра або дуга).

Основний фізичний механізм першої стадії пробію (за якої губиться електрична міцність) – *іонізація електронами*, названа *ударною*, унаслідок якої концентрація носіїв заряду різко збільшується через виникнення в діелектрику електронних лавин. Таку форму пробію називають електронним пробієм. Цей пробій характеризується малим часом розвитку передпробійних процесів, причому електрична міцність діелектрика мало залежить від температури, частоти зміни електричного поля та властивостей навколишнього середовища. Електронна лавина ініціює стример (або «лідер») – плазменний потік, який поширюється за допомогою процесів фотоелектричної іонізації. Якщо товщина діелектрика мала, електронний пробій стає багатолавинним.

Розвиток пробію в часі зазвичай поділяють на дві стадії: втрату електричної міцності (стійкості) та руйнування діелектрика. Основну увагу у фізиці приділяють дослідженню першої стадії пробію, за якої рівноважна стаціонарність електроперенесення порушується, і струм починає лавинно наростати. Аналіз першої стадії пробію ґрунтується на розрахунках *пробивної напруженості* діелектрика й емпіричному визначенні пробивної напруги конкретних технічних конструкцій.

Теорія другої стадії електричного пробію – руйнування діелектриків – розвинена меншою мірою, оскільки в цьому випадку особливо сильно позначаються відмінності між фізико-хімічними властивостями. Характер другої стадії пробію залежить також і від властивостей джерела напруги: якщо потужність джерела велика, то в разі пробію вини-

кає електрична дуга, а за малої його потужності пробій завершується іскровим розрядом істотно меншої руйнівної сили.

Характер другої стадії пробою залежить і від агрегатного стану речовини. Гази через тривалий час після розряду цілком відновлюють свою електричну міцність (проте потужний розряд може пошкодити електроди і, порушивши однорідність електричного поля, побічно впливати на дослідження розрядного проміжку). Електрична міцність *рідинних діелектриків* після пробою також майже цілком відновлюється, а необоротні хімічні зміни можуть відбуватися тільки внаслідок багаторазових повторень іскрового пробою (або в разі тривалого дугового пробою). Лише у *твердих діелектриках* друга стадія пробою зумовлює необоротні зміни навіть у разі малопотужного одиночного розряду: у такому діелектрику після іскрового пробою залишається вузький проплавлений струмом канал з підвищеною провідністю (електрична дуга спричиняє значні руйнування твердого діелектрика і зуглення органічних матеріалів).

Різні фізичні й фізико-хімічні механізми, що зумовлюють розвиток необоротних процесів, тобто старіння, пробій і механічне руйнування діелектриків, істотно розрізняються в часі. Якщо електрична міцність втрачається через швидкі електронні процеси (електронні лавини, вивільнення поляронів та ін.), необоротні процеси розвиваються за час близько  $10^{-6}$  с. Інші механізми спричиняють вихід з ладу діелектриків за набагато триваліший проміжок часу. Наприклад, електротепловий пробій розвивається за час  $10^{+2} - 10^{-3}$  с, тобто набагато повільніше, ніж електронний пробій. За цього механізму пробою кількість теплоти, що виділяється в діелектрику під впливом електричного поля за рахунок електропровідності та діелектричних втрат, перевершує величину тепловіддачі в навколишнє середовище. У результаті тепловий баланс у діелектрику порушується, що призводить до втрати теплової стійкості через зростання електропровідності діелектрика з підвищенням температури, а також до перегріву і в кінцевому підсумку – до пробою.

Електрохімічні процеси, що спричиняють старіння перед пробом, розвиваються ще повільніше, ніж теплові. Наприклад, у рідинних діелектриках під впливом електричного поля може відбуватися сегрегація домішок, що зумовлює утворення сторонніх «містків» між електродами, а також хімічне розкладання рідинного діелектрика з утворенням надвисокомолекулярних сполук і виділенням газів. У твердих діелектриках можливі різноманітні механізми електролізу, проростання металевих дендритів крізь товщу діелектрика, різні електрохімічні процеси на поверхні та в об'ємі зразка (поблизу газових включень – пор). Такі явища названо *електродеградацією*. Вони призводять до значного зниження пробивної напруги і можуть бути кваліфіковані як *електрохімічний пробій*. Час, за який розвиваються електрохімічні процеси, оцінюється в різних випадках інтервалом  $10^3 - 10^8$  с.

Отже, час розвитку необоротних процесів можна вважати одним з важливих параметрів, який можна використовувати для встановлення відмінностей між можливими механізмами електричного пробую. Приклад вольт-секундної характеристики показано на рис. 5.7. Такі залежності можна отримати експериментально, визначивши пробивну напругу  $U_{пр}$  (у вольтах). На досліджувані зразки подають «пилкоподібні» імпульси напруги, які перериваються пробоем діелектрика. Для одержання короткочасних пилкоподібних імпульсів використовують спеціальні високовольтні генератори імпульсної напруги.

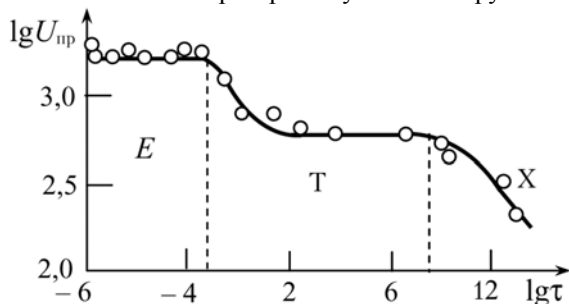


Рис. 5.7. Залежність пробивної напруги  $U_{пр}$  від часу експозиції  $\tau$  для тонких плівок алунду (70 мкм) за температури  $T = 1800$  К; E – електронний пробій за середнього часу експозиції; X – електрохімічний пробій за великого часу експозиції з вираженим старінням; T – тепловий пробій

Як видно з рис. 5.7 інтервали часу пробую сильно розрізняються для електронного, електротеплового й електрохімічного механізмів пробую. Електрична міцність діелектриків максимальна у разі електронного пробую – на порядок нижча для електротеплового пробую і ще на два порядки менша для електродеградації.

У діелектриках, що перебувають у різних агрегатних станах, довжина вільного пробігу прискорюваних електронів різна, і це впливає на електричну міцність. Справді, якщо в газах у нормальних умовах в однорідному електричному полі пробивна напруженість становить приблизно  $3 \cdot 10^6$  В/м, то в рідинах у випадку електронного пробую напруженість досягає  $10^8$  В/м, а в кристалах – до  $10^9$  В/м. Однак, крім пробую електронним ударом, у діелектриках з різними агрегатними станами можливі й інші механізми електричного пробую.

Порівняльні дані про середні пробивні напруги електричного поля в них, вимірюваних у вольтах на метр (В/м):

**Пробій газів:**

- у неоднорідному полі..... $10^5$
- в однорідному полі..... $10^6$

**Пробій рідких діелектриків:**

домішковий.....	$10^6$
власний.....	$10^8$

**Пробій твердих діелектриків:**

електрохімічний.....	$10^6$
електротепловий.....	$10^7$
електронний.....	$10^9$

**Пробій тонких плівок:**

електронний.....	$10^{10} - 10^{11}$
------------------	---------------------

Час, протягом якого розвивається і відбувається електронний пробій, зазвичай нетривалий ( $10^{-8} - 10^{-5}$ с). Великий діапазон значень цього часу пояснюється не тільки особливостями діелектриків (газів, рідин, кристалів), але й різними умовами проведення експериментів – температурою, рівнем опромінення, товщиною зразків, величиною перенапруги. Залежність часу електронного пробію  $\tau_{ел}$  від товщини діелектрика показано на рис. 5.8. Така залежність типова для діелектриків численних класів – від газів до кристалів. Видно, що механізми електронного пробію в тонких шарах і за тривалого розрядного проміжку істотно розрізняються. Поблизу деякої критичної довжини  $\delta_{кр}$  час розвитку пробію стрибком змінюється на два порядки. За великих і малих значень  $\delta$  залежність  $\tau_{ел}$  від величини  $\delta$  обернена. Тобто, якщо товщина діелектрика мала, електронний пробій зазвичай *багатолави́нний*, у той час, як за великих значень  $\delta$  переважає *однолави́нний* механізм пробію.

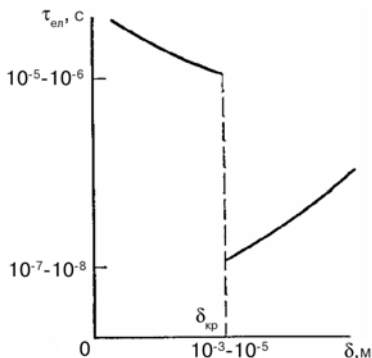


Рис. 5.8. Залежність часу розвитку електронного пробію  $\tau_{ел}$  від товщини діелектрика  $\delta$

Під час розвитку електронного пробую електричне поле прискорює електрони. Процес *ударної іонізації* починається тоді, коли електрони здобувають за рахунок поля таку енергію, яка більша від ширини енергетичної щільності (забороненої зони) кристала або дорівнює їй. Елементарні уявлення про ударну іонізацію полягають у такому: прискорювані полем електрони у разі не пружних взаємодій з атомами *діелектрика* звільняють вторинні електрони, які з валентної зони переходять у зону провідності. Зазвичай під час акту іонізації замість одного «швидкого» (уже прискореного електричним полем) електрона в зоні провідності з'являються два «повільні» електрони, які потім прискорюються полем і знову чинять іонізацію, породжуючи вже чотири електрони і т. ін. У результаті утворюється лавина з  $2^n$  електронів, де  $n$  – кількість «ударних» іонізацій.

Величина електричного поля, за якої утворюються електронні лавини, визначається особливостями електрон-фононної взаємодії в тому чи тому кристалі. Насправді прискоренню електронів у бездефектному кристалі може перешкоджати тільки кристалічна ґратка, оскільки під час свого руху електрони розсіюються на коливаннях ґратки – фононах. Відомо, що ймовірність розсіювання максимальна у випадку рівності імпульсів та енергій взаємодіючих квазічастинок. Тому електрони, прискорювані полем, найбільш активно *взаємодіють з поздовжніми оптичними* фононами, поляризація яких узгоджена з поляризацією електронної хвилі (рівність імпульсів). Енергії можуть бути однаковими тоді, коли енергія прискорюваних зовнішнім полем електронів, дорівнює величині  $\hbar\omega_{LO}$ , де  $\omega_{LO}$  – частота *поздовжньої оптичної моди* на межі зони Брілюена. За цих умов передається максимальна кількість енергії від електронів до ґратки, тобто енергетичні втрати електронів, що розсіюються на фононах максимальні. Передана ґратці енергія зумовлює іонізацію – появу ще одного «вільного» електрона.

Отже, чим вища частота оптичних коливань кристалічної ґратки, тим більшою має бути електрична міцність діелектрика. Ці припущення підтверджуються експериментально. Залежність пробивної напруженості від частоти поздовжніх оптичних фононів (яку було визначено за дослідженням ІЧ спектрів, тобто в центрі зони Брілюена) показано на рис. 5.9. З урахуванням дисперсії (тобто залежності  $\omega_{LO}$  від хвильового числа  $k$ ) пробивна напруга  $E_{пр}$  зростає прямо пропорційно частоті ( $E_{пр} \approx 0,05v_{LO}$ , де  $E_{пр}$  – пробивна напруга, МВ;  $v_{LO}$  – поздовжня частота,  $\text{см}^{-1}$ ).

У сильних полях, що виникають у разі гігантських імпульсів лазерного випромінювання, відбувається *оптичний пробій* прозорих діелектриків. Йому сприяє самофокусування лазерного променя в діелектрику. Лазерний пробій найчастіше зумовлюється наявністю в прозорих діелектриках поглинальних дефектів різного походження (домішок,

ростових, спричинених абразивною обробкою). Поблизу дефектів структур утворюється іонізаційна хвиля або відбувається локальне розігрівання, що руйнує діелектрик.

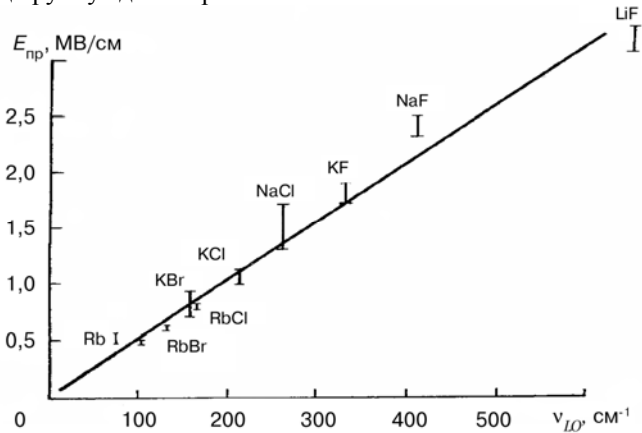


Рис. 5. 9. Залежність електричної тривкості лужно-галогідних кристалів від частоти поздовжніх оптичних коливань, яка визначається на межі зони Брілюена

## 5.5. Електродеградація (старіння) діелектриків

Провідність діелектриків сильних електричних полів стає нелінійною, а залежність  $\sigma(E)$  – зростаючою. При цьому, якщо електричне поле не перевищуватиме деякого порогового значення, зміни електричних властивостей діелектриків залишаться оборотними: зі зменшенням електричної напруги первісні властивості діелектрика відновляться. Якщо ж величина електричного поля перевищить це порогове значення, то в діелектрику стануться необоротні зміни властивостей – *електричне старіння*, що завершиться пробоем. Отже, електрофізичним параметром діелектрика є тільки пробивна напруга, що зумовлює *електронний пробій*. Пробивна напруга за електротеплового й електрохімічного механізмів пробою значною мірою визначається випадковими чинниками (залежно від навколишнього середовища, у якому перебуває діелектрик, або від домішок) і не може служити точною характеристикою тієї або тієї електроізоляційної речовини.

Час розвитку електрохімічних процесів старіння, тобто час між увімкненням напруги і руйнуванням діелектрика в електричному полі, називають *довговічністю діелектрика*  $\tau_d$  або його *терміном служби* (іноді – «*часом життя*»). Як і за інших форм пробою, час  $\tau_d$  виявляється тим меншим, чим вища електрична напруга. Електричному старінню

піддаються передусім органічні діелектрики (полімери), але інколи це явище відзначається і для неорганічних твердих діелектриків (кристалів і полікристалів). Механізми електродеградації цих класів діелектриків різні, але деякі експериментальні характеристики, що описують старіння, мають загальні ознаки. По-перше, залежність довговічності від напруженості електричного поля як для полімерів, так і для неорганічних твердих діелектриків задовільно описується емпіричною степеневою формулою

$$\tau_d = AE^{-m},$$

де показник степеня  $m = 3 - 4$ . Експериментальні дані про довговічність різних класів діелектриків залежно від напруженості електричного поля подано на рис. 5.10. б.

По-друге, зниження довговічності з температурою (у сильних електричних полях) описується експонентним законом

$$\tau_d = \tau_0 \exp(W/k).$$

Така ж температурна залежність спостерігається також для часу діелектричної релаксації і характерна для *термічно активованих процесів*. Температурні залежності довговічності полімеру і керамічного діелектрика показано на рис. 5.10, в, г.

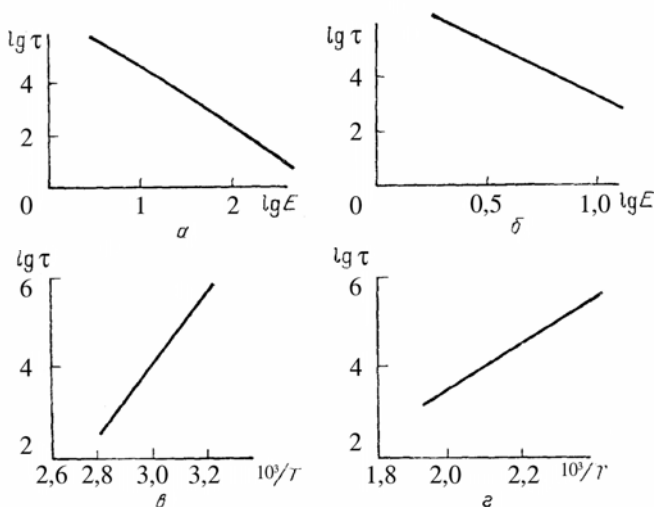


Рис. 5. 10. Залежність довговічності від напруженості електричного поля (а, б) й температури (в, г): а, в – поліетилен в умовах часткових розрядів за змінної напруги на частоті 50 Гц; б, г – рутилова кераміка Е-80 за постійної напруги (τ, с; E, МВ/см (а) та кВ/см (б))



Істотну відмінність між механізмами електричного старіння полімерів і кристалів (полікристалів) зумовлено, насамперед тим, що старіння полімерів інтенсивніше відбувається у змінному полі, причому довговічність змінюється обернено пропорційно частоті змінювання цього поля:  $\tau_d \sim \omega^{-1}$ . Процес електричного старіння кристалів і полікристалів, навпаки, перебігає переважно за постійної напруги.

### **5.5.1. Електричне старіння неорганічних діелектриків**

Механізми старіння в цих діелектриках можуть бути пов'язані як з іонним, так й з електронним перенесенням заряду. Іонна електропровідність у постійному електричному полі завжди призводить до необоротних змін (старіння) діелектрика, оскільки вона супроводжується електроперенесенням речовини. Проходження іонного струму порушує локальний стехіометричний склад діелектрика. Інколи крізь діелектрик навіть проростають металеві нитки – дендрити, що в кінцевому підсумку закорочують електроди. Очевидно, що такі процеси старіння не мають порогового поля і можуть відбуватися за будь-яких значень електричної напруги.

Явища електричного старіння у твердих діелектриках можуть зумовлюватися також електронною електропровідністю, але тоді необоротні зміни відбуваються здебільшого лише за досить високої напруженості електричного поля. Таке старіння докладно досліджували в керамічних і монокристалічних діелектриках, що містять оксид титану, а також у лугогалоїдних кристалах, у сильних полях яких електронний механізм електропровідності переважає іонне перенесення заряду.

Можна виокремити чотири етапи змінювання густини струму з плином часу (рис. 5.11). Перший етап (від декількох хвилин до декількох годин залежно від типу діелектрика і температури) характеризується незмінністю або навіть деяким зниженням струму. Оскільки електропровідність кераміки, яка містить титан (для якої характерні залежності, наведені на рис. 5.11), до старіння діркова (*p*-типу), а після старіння електронна (*n*-типу), то природно припустити, що *на першому етапі старіння відбувається компенсація акцепторів донорами*.

На другому етапі за короткий час (хвилини) струм різко зростає на два або три порядки. Інколи вже одне це зростання струму призводить до теплового пробою, і третій та четвертий етапи не спостерігаються. Різде підвищення електричного струму за незмінної напруги показує, що компенсація акцепторів закінчується, але *концентрація*

донорів продовжує наростати. Слід зазначити, що якщо після другого етапу старіння напругу вимкнути, то через якийсь час первісні властивості діелектрика відновляться. Ця регенерація властивостей значно прискорюється нагріванням діелектрика, а також прикладанням до нього електричного поля протилежної полярності. При цьому електричне старіння неорганічних діелектриків за змінної напруги не відбувається.

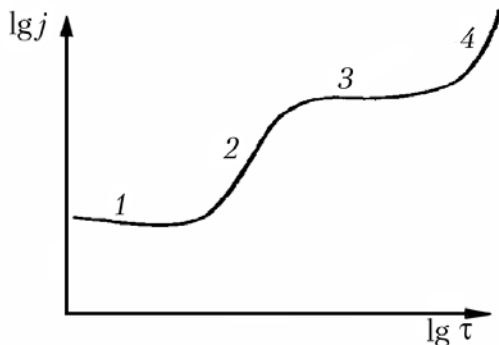


Рис. 5. 11. Типова залежність густини електричного струму від часу деградації у сильних електричних полях для неорганічних діелектриків

На третьому етапі залежності  $\lg j$  від  $\lg \tau$  струм знову тривалий час (десятки годин) майже не змінюється. Але властивості діелектрика в цьому разі *змінюються необоротно* внаслідок електрохімічних процесів, що відбуваються в ньому. У результаті настає останній – четвертий етап, що характеризується новим стрибком струму і пробоем діелектрика. Простеживши початок цього етапу, можна вчасно вимкнути напругу й запобігти пробоею. Однак одержати повну регенерацію властивостей діелектрика (як після другого етапу) уже не вдається. Припускають, що на третьому етапі старіння *встановлюється рівноважна концентрація донорів*, що залежить від температури і величини електричного поля. Струм залишається постійним, але відбуваються електрохімічні процеси (можливо, у приелектродних ділянках), які готують інжекцію дірок і електронів. Четвертий етап, що завершується пробоем, характеризується різким зростанням електронного струму. Вважається, що цей *струм має інжекційну природу*.

Додатково встановлено, що в лугогалоїдних кристалах під дією сильного електричного поля зростання густини струму й електричне старіння супроводжуються забарвленням кристалів – появою так званих *F-центрів*. Ці дефекти кристалічної структури складаються з аніонної вакансії і локалізованого поблизу неї електрона (*F-центри* можуть бути створені в кристалі й іншими методами). Електропровідність забарвлен-

них кристалів (особливо їх фотопровідність) різко підвищується і має електронний характер.

У кераміці, яка містить титан ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  і т. ін.), і в монокристалах цих самих сполук у процесі електричного старіння також спостерігається зміна кольору (потемніння). Відомо, що подібні явища виникають у цих речовинах через недостачу кисню. Проте в процесі старіння твердих діелектриків, що містять рутил, кисень не губиться, а перебігають інші електрохімічні реакції, що зумовлюють утворення центрів забарвлення з участю аніонних вакансій.

Таким чином, старіння неорганічних діелектриків у сильному електричному полі спричиняється, по-перше, *захопленням електронів аніонними вакансіями* (оборотні процеси), а по-друге, *розвиненням не-оборотних процесів*, які готують інжекцію електронів (або дірок) і призводять до електричного пробоя. Неодмінна умова розвитку електричного старіння – наявність іонної складової провідності. Найінтенсивніше старіння відбувається в тому випадку, коли іонна й електронна складові струму приблизно однакові. Попри те, що за розвитком процесів старіння в кристалах і полікристалах вдається спостерігати за зміною струму з плином часу, але фізичні процеси електродеградації кристалів залишаються до кінця нез'ясованими.

### **5.5.2. Електричне старіння полімерів**

Під час дослідження електричного старіння полімерів контролювати збільшення струму перед пробоем зазвичай не вдається. Річ у тім, що основна причина старіння полімерів – нестационарний процес – так звані часткові розряди, що виникають у газових (повітряних) включеннях, як досить поширені дефекти високовольтної полімерної ізоляції або високомолекулярних плівкових п'єзоелектриків і піроелектриків. Часткові розряди являють собою неупорядковані імпульси струму, інтенсивність яких змінюється з часом. Крім того, ці розряди характерні переважно для випадку впливу на полімерний діелектрик змінної напруги (за постійної напруги часткові розряди впливають на старіння здебільшого як у разі підвищення напруги, так і за підвищених температур).

Розглянемо коротко причину появи цих розрядів. Провідність газу в невеликих електричних полях набагато менша, ніж провідність твердого діелектрика-полімеру ( $\sigma_r \ll \sigma_n$ ). Тому за низьких частот та постійної напруги напруженість електричного поля в газовому проміжку вища, ніж полімеру, який оточує проміжок. Крім того, діелектрична проникність газу менша, ніж полімеру ( $\epsilon_r < \epsilon_n$ ); тому і за підвищених частот, коли напруженість поля розподіляється обернено пропорційно

величині  $\epsilon$ , виходить, що газовий проміжок знову «електрично навантажений» більше, ніж полімер.

Зважаючи на те, що пробивна напруга у газах набагато менша, ніж у твердих діелектриках, природно очікувати, що в міру підвищення електричної напруги пробій у газових порах буде виникати задовго до можливого пробію полімеру. Напругу, за якої відбувається це явище, називають напругою виникнення часткових розрядів, або напругою іонізації. Частковими ці розряди називають тому, що вони не закорочують цілком електроди й швидко згасають. Річ у тім, що після пробію газового включення в ньому утворюється плазма з високою проникністю ( $|\epsilon_{пл}| \gg \epsilon_n$ ) і великою провідністю ( $\sigma_{пл} \gg \sigma_n$ ). Тому напруженість електричного поля зразу ж перерозподіляється так, що електрично навантаженим виявляється полімер, а напруга в газовому проміжку (тепер уже плазменному) спадає майже до нуля. Унаслідок цього розряд переривається, але потім, після відновлення електричної міцності газового включення, розряд загоряється знову.

Полімери являють собою складні системи, у яких сфероліти (кристали) розділені аморфними прошарками з відмінними електричними властивостями. Унаслідок відмінностей між електричними і механічними властивостями, а також через різні хімічні стійкості кристалічної й аморфної фаз молекулярні процеси, що відбуваються в полімерах у сильних електричних полях, можуть значно розрізнятися. Експериментальні роботи свідчать про те, що часткові розряди в об'ємі полімеру (у порах) або поблизу поверхні, безсумнівно, і є причиною деградації цих діелектриків у сильних електричних полях. Однак електродеградація стається і в тих випадках, коли електричних розрядів немає: старіння настає внаслідок нагромадження об'ємного електричного заряду, що змінює фізичні й хімічні властивості полімеру.

Електричне старіння полімерів спричиняється багатьма чинниками, основні з яких такі:

1. Бомбардування полімеру електронами, активоване електричними розрядами. Електрони, прискорені електричним полем у зоні розряду (у газовому включенні або в зазорі між металевими електродами і діелектриком), здобувають енергію, достатню для впровадження в полімер і його хімічного розпаду.

2. Хімічний вплив на полімер активних продуктів електричного розряду в повітрі. Озон і оксиди азоту, утворювані внаслідок розрядів поблизу поверхні або всередині діелектрика (розряд у порах), окиснюють і руйнують полімер.

3. Радіоліз і утворення провідних каналів. Електрони, що інжуються з електродів або впроваджуються з ділянок іонізації, проникають у полімерний діелектрик під дією сильного поля і впливають на молекулярні сполуки як сферолітів, так і аморфних прошарків. Унаслідок цього хімічні зв'язки частково розриваються, тобто відбувається радіоліз, утворюються вільні радикали, а в аморфних прошарках з'являються субмікронні тріщини (розміри яких десятки й сотні ангстремів). У цих тріщинах полегшується прискорення електронів зовнішнім електричним полем, що сприяє розвиненню й сегрегації тріщин до мікронних розмірів. Поступово розвиваються необоротні кристалічні руйнування, що формують канал наступного пробою.

4. Тепловий вплив на полімер перегрітого розрядом газового включення; термічне розкладання полімеру в мікрообластях і підвищення внаслідок цього процесу концентрації газових включень (пор).

5. Розвиток дендритів (триїнгів) – розгалужених тонких трубочок, що заповнені газом, який утворився внаслідок розкладання полімеру. Формування в ділянці дендритів мікроударних хвиль, що призводять до механічного руйнування полімеру (механічна міцність полімеру, як і електрична, знижується в процесі електричного старіння внаслідок радіолізу, зумовленого насиченням полімеру об'ємним електричним зарядом).

Переважаючий механізм електричного старіння (деградації) полімерів залежить від їх хімічного складу і побудови, а також від геометричних розмірів і форми зразків та виробів, що застосовуються як електрична ізоляція. Більшість з наведених вище механізмів електричного старіння розглядалися в науковій літературі в зв'язку з електричним старінням полімерних плівок.

Унаслідок часткових розрядів виникає ерозія – зменшення товщини плівки в межах впливу розрядів. Ерозія супроводжується газовиділенням, причому на поверхні полімеру в ділянці ерозії виявляються як рідинні, так і кристалічні продукти електрохімічних реакцій. Під час дослідження ІЧ спектрів полімерів, підданих іонізаційному старінню, виявляли нові смуги поглинання. Це свідчить про те, що в процесі старіння полімерів змінюється їх структура (деструкція). Швидкість розвитку деструкції залежить від інтенсивності часткових розрядів, яка підвищується з частотою. Тому з ростом частоти випробуваної напруги довговічність виробів з полімеру зменшується.

Грунтовні дослідження механізмів ерозії полімерів показали, що ерозія виникає за безпосередньої дії часткових розрядів, тобто під час бомбардування полімеру електронами й іонами, прискореними електричним полем в зоні розряду. Ерозія розвивається за наявності кисню.

Передбачається, що електронно-іонне бомбардування полімеру із зони мікророзряду сприяє утворенню в полімерних ланцюгах макрорадикалів, що потім вступають у хімічну реакцію з киснем повітря, руйнуючись до низькомолекулярних продуктів.

Дія часткових розрядів зазвичай обмежується тонким приповерхневим шаром діелектрика, оскільки енергія бомбардувальних електронів не дуже велика. Тому вагоме значення мають також процеси радіолізу, не зв'язані з частковими розрядами. Сильні електричні поля під час своєї дії генерують у полімері іонні і вільнорадикальні стани підвищеної хімічної активності. Після вимикання поля ці молекулярні ушкодження частково релаксують, але можуть і нагромаджуватися, приводячи в кінцевому підсумку до лавиноподібного нагромадження дефектів, які сегрегуються спочатку в мікроканали, а потім і в канали електричного пробую.

На молекулярні процеси, що розвиваються в полімерах під дією електричних розрядів, істотно впливають механічні деформації полімеру, які зменшують інтенсивність рекомбінації і зшивання макрорадикалів та змінюють швидкість окисних реакцій. Навіть малі напруження розтягання (якщо вони не спричиняють орієнтації полімерних ланцюгів) збільшують швидкості окисно-деструктивних процесів і перешкоджають зшиванню полімерних ланцюгів, що значно змінює електричні характеристики полімерів і прискорює їх електричне старіння.

Водночас інтенсивність окисної деструкції полімерів у процесі радіаційного старіння може бути знижена орієнтаційним витяганням полімеру, внаслідок чого зростає щільність пакування полімерних ланцюгів, що утрудняє дифузію озону й кисню вглибину полімера, а отже, стійкість полімерів до старіння підвищується. Однак, якщо відбувається значне витягання, коли орієнтація довершена, а подальше витягання лише зменшує товщину зразка (з'являються мікро- і субмікротріщини), то дифузія озону і кисню вглибину зразка знову підвищується і стійкість полімерних діелектриків до радіаційного й електричного старіння різко зменшується.

## 6. Фазові переходи в діелектриках

Із макроскопічного погляду *фаза* визначається як фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має визначену сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомі ФП – це агрегатні перетворення газ  $\leftrightarrow$  рідина  $\leftrightarrow$  тверде тіло.

Для багатьох технічних застосувань діелектричних матеріалів вагоме значення мають ФП, що відбуваються в деяких твердих і рідинних речовинах *без зміни їх агрегатного стану* – у межах тільки твердої або тільки рідинної фази. Ці перетворення відбуваються внаслідок електронних, дипольних, магнітних й інших взаємодій структурних елементів речовини – іонів, атомів, молекул або їхніх комплексів.

Поблизу ФП структура речовини виявляється надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін  $T$ ,  $E$ ,  $H$  або  $X$  електричні, оптичні й інші властивості речовин помітно змінюються. Саме незвичайно високу чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

У разі змінення зовнішніх умов електричні властивості діелектриків (провідність, діелектрична проникність, оптична активність і т. ін.) зазвичай змінюються плавно і невпинно. Однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на кілька порядків. Це свідчить про якісну зміну властивостей діелектрика, тобто про те, що в ньому відбувся ФП.

Фазові переходи, зумовлені змінюванням параметрів навколишнього середовища в діелектриках і напівпровідниках деяких класів, супроводжуються істотною перебудовою їх електронної, фононної, дипольної, магнетонної або інших підсистем. Таку перебудову *кристалів* спричиняє змінення їх симетрії в околі ФП. Різноманітні ФП *у полімерах* визначаються особливостями кінетики міжмолекулярних взаємодій: виникають орієнтаційне плавлення, кристалізація, склування і т. ін. *У рідинних кристалах* ФП відповідають появі або зміні лінійного, площинного чи гвинтоподібного упорядкування анізотричних молекул.

Мікроскопічною характеристикою фази зазвичай вважають *параметр упорядкування* (параметр порядку  $\eta$ ). У кристалах це міра відхилення цієї фази від стану з вищою симетрією. Залежно від того, які мікроскопічні взаємодії приводять до ФП і які при цьому відбуваються зміни структури, параметр  $\eta$  набуває різного фізичного змісту. Наприклад, у сегнетоелектриках параметр порядку відповідає ступеню упоря-

дування системи електричних диполів, у феромагнетиках  $\eta$  може описувати упорядкування в системі магнітних спінових моментів і т. ін. Параметрові порядку можна надати й ширшого змісту; наприклад, у разі ФП зі змінною агрегатного стану параметр  $\eta$  характеризує ступінь регулярності у взаємному розташуванні атомів або молекул.

### 6.1. Фазові переходи першого і другого роду

Незважаючи на велику різноманітність ФП у різних речовинах, можна ввести деякі загальні критерії для їх класифікації. Згідно з Еренфестом в основу класифікації може бути покладено характер зміни в разі переходу основних термодинамічних функцій і їхніх похідних. Тип ФП визначається найменшим порядком відмінних від нуля частинних похідних від термодинамічного потенціалу  $\Phi$ . Останній являє собою визначену функцію об'єму  $V$ , температури  $T$ , тиску  $p$ , ентропії  $S$  та інших макроскопічних параметрів, якими можна описати стан термодинамічної системи – речовини, яка зазнає ФП.

Класичний приклад ФП *першого роду* (ФП1) – плавлення (або кристалізація), а також випаровування (або конденсація). Однак для широкого кола питань, які розглядаються у цьому навчальному посібнику, найбільш значущі ФП *другого роду* (ФП2). Іноді ці переходи в межах одного (звичайно кристалічного) агрегатного стану можуть мати формальні ознаки переходів першого роду, залишаючись при цьому близькими за своєю природою до ФП2.

Якщо під час переходу речовини з однієї фази в іншу спостерігається різка стрибкоподібна зміна термодинамічного потенціалу  $\Phi$  і ентропії  $S$ , тобто відбувається звільнення (або поглинання) «прихованої теплоти», то такі переходи за класифікацією Еренфеста належать до ФП1.

Порівняння температурних залежностей термодинамічного потенціалу двох фаз – фази 1 ( $\varphi_1$ ) і фази 2 ( $\varphi_2$ ) – показано на рис. 6.1. Із підвищенням температури ФП відбувається за температури  $T_1$  (лінія 4 – 3 – 6 – 7 – 1), а з охолодженням – за температури  $T_2$  (лінія 1 – 5 – 2 – 3 – 4). На цьому рисунку враховано також залежність потенціалу від тиску  $p$ . Лінія  $AB$  – перетин двох поверхонь – відповідає однаковим потенціалам обох фаз. Ліворуч від цієї лінії енергія менша для фази 2, а, отже, ця фаза стає більш стабільною. Праворуч від лінії  $AB$ , навпаки, більш стабільна (енергетично вигідніша) уже фаза 1.

За постійного тиску, як видно з рис. 6.1, нижче визначеної температури  $T_0$  енергетично більш вигідна (більш стійка) фаза 2, а вище  $T_0$  – фаза 1. Тому зі змінюванням «зовнішніх» параметрів  $T$  і  $p$  деякої речовини й відбуваються ФП (оборотні фазові перетворення) типу  $1 \leftrightarrow 2$ .



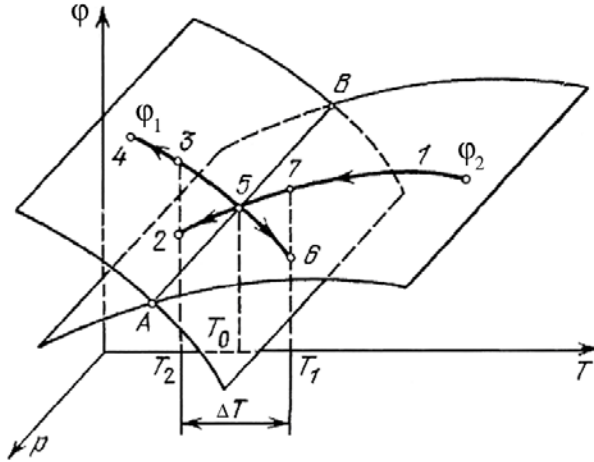


Рис. 6.1. Питомі термодинамічні потенціали кристала, який має ФП1;  $\Delta T$  – температурний гістерезис ФП

Фазовий перехід *першого роду* (ФП1) зазвичай характеризується *температурним гістерезисом*, а саме: у процесі охолодження фаза 1 перетворюється у фазу 2 не точно за температури  $T = T_0$ , а за нижчої температури  $T_2$ , тобто спостерігається *переохолодження* фази 1, у той час, як під час нагрівання можливим стає *перегрівання* фази 2 і перетворення  $2 \rightarrow 1$  відбувається за температури  $T_1 > T_0$ . Температурний інтервал гістерезису  $\Delta T = T_1 - T_2$  залежить від багатьох умов, зокрема від швидкості змінювання температури, структурної досконалості та чистоти досліджуваної речовини.

Стрибок ентропії  $\Delta S$ , що характеризує зміну прихованої теплоти, і стрибок  $\Delta V$  у разі зміни температури поблизу ФП1 показано на рис. 6.2, а. Величина цих стрибків у разі ФП1 залежить від конкретних випадків тих або тих ФП у різних речовинах. Чим менші стрибки  $\Delta S$  і  $\Delta V$ , тим ближче за своїм характером ФП1 стає до переходу *другого роду* ФП2, за якого  $\Delta S \rightarrow 0$  і  $\Delta V \rightarrow 0$ .

Унаслідок стрибків термодинамічних функцій (у випадку ФП1) *похідні* від цих термодинамічних функцій зазнають *нескінченних розривів*. Першими похідними ентропії й об'єму за змінної температури і постійного тиску є питома теплоємність  $C_p$  і термічне розширення  $\alpha_p$ :

$$C_p = T (\partial S / \partial T)_p; \quad \alpha_p = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p. \quad (6.1)$$

Експериментальні температурні залежності теплоємності  $C_p(T)$  і термічного розширення  $\alpha_p(T)$  (в умовах сталості тиску  $p$ ) свідчать про те, що поблизу ФП1 ці параметри мають вузькі, але досить великі екстремуми.

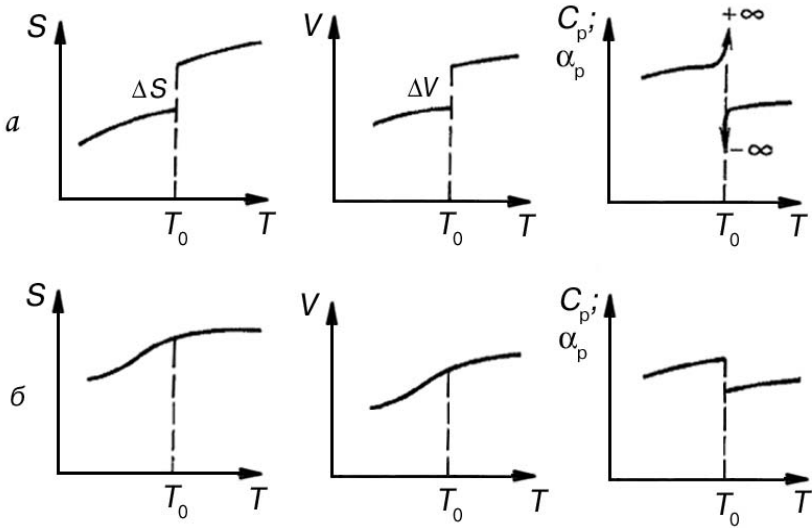


Рис. 6.2. Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі ФП1 (а) і ФП2 (б)

Фазовий перехід ФП2 характеризує такі зміни властивостей кристала, за яких *термодинамічний потенціал, ентропія, об'єм змінюються неперервно, а їхні перші похідні, зокрема  $C_p$  і  $\alpha_p$ , зазнають скінченного стрибка* (рис. 6.2, б). У відповідних експериментах в околі ФП2 у критичній точці (точці ФП) дійсно спостерігаються максимуми в температурних залежностях  $C_p(T)$  і  $\alpha_p(T)$ , однак вони не настільки великі, як у випадку ФП1.

Наведений поділ переходів на ФП1 і ФП2 підтверджено багатьма експериментами з дослідження теплових і механічних властивостей різних речовин у межах ФП1 і ФП2. Виявляється, що дуже великий стрибок ентропії, що вирізняє ФП1, реально спостерігається лише під час переходів, спричинених зміною *агрегатного стану* (кристал  $\leftrightarrow$  рідина  $\leftrightarrow$  газ). Якщо перетворення відбуваються усередині однієї з конденсованих фаз, тобто в межах тільки кристалічного або тільки рідинного стану речовини, ФП, що спостерігаються в експерименті, зазвичай лише наближені, але вони не адекватні наведеній вище класифікації. Домінують тут переходи другого роду, котрі, однак, можуть мати і деякі ознаки переходу першого роду.

Під час ФП2 *стрибком змінюється тільки симетрія* (зазвичай вона стає нижчою від критичної температури  $T_0$ ), а термодинамічний

потенціал змінюється майже неперервно (рис. 6.2, б). Переходи ФП2 – поступові, плавні; вони не мають температурного гістерезису й не супроводжуються стрибками енергії або об'єму кристала (чи рідини). Однак у результаті такого переходу виникає принципово нова фізична властивість – речовина може стати сегнетоелектричною, феромагнітною, надпровідною, надтекучою і т. ін.

Як у кристалах, так і в рідинних кристалах під час дослідження ФП спостерігаються й більш складні закономірності, що відрізняються від описаних тут ідеалізованих граничних випадків ФП1 і ФП2. З цієї причини теорія Еренфеста задовільно пояснює лише деякі якісні особливості зміни властивостей речовини поблизу ФП.

Термодинамічною теорією, що дозволяє кількісно описати зміни властивостей речовини в околі ФП2 (а також в околі ФП1 з малими стрибками ентропії, близьких до ФП2), є теорія Ландау. Ця теорія стосується лише ФП зі зміною симетрії в межах одного (тільки кристалічного або тільки рідинного) стану речовини.

Згідно з *теорією Ландау* залежний від температури *параметр порядку* залежить від симетрії кристала. При цьому в одній з фаз (зазвичай у високотемпературній фазі) система не упорядкована і  $\eta = 0$ . В упорядкованій фазі (звичайно, низькотемпературній)  $\eta \neq 0$ . Схематично на рис. 6.2, в показано, як змінюється введений Ландау параметр порядку з підвищенням температури для ФП1 і ФП2, а також для випадку, що часто трапляється в конденсованих фазах (тверде тіло, рідина): переходу ФП1, що за характером наближений до ФП2.

Згідно з Ландау термодинамічний потенціал системи розкладається в ряд по параметру  $\eta$ :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (6.2)$$

де  $\Phi_0(T)$  – частина вільної енергії, що не залежить від  $\eta$ , а коефіцієнти  $A, B, \dots$  можуть залежати від температури (тиск для спрощення передбачається незмінним).

За умови термодинамічної рівноваги існування фази має бути мінімум її вільної енергії, за якого  $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ . Звідси як очевидність випливає, що коефіцієнт за першого степеня  $\eta$  має дорівнювати нулеві:  $\partial\Phi/\partial\eta = A = 0$  (усі наступні члени розкладання  $\partial\Phi/\partial\eta$  дорівнюють нулеві, оскільки в неупорядкованій фазі  $\eta = 0$ ).

Крім того, неупорядкована (високотемпературна) фаза здебільшого *центросиметрична*, унаслідок чого мінімум  $\Phi(\eta)$  в околі  $\eta = 0$  має бути симетричним, а розкладання  $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$  – характеризуватися парним рядом (багаточленом). Тому всі коефіцієнти при непарних степенях  $\eta$  у

виразі (6.2) мають бути нульовими. Це дає підставу переписати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + \dots, \quad (6.3)$$

де  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  – коефіцієнти розкладання термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку:  $\Phi(\eta)$ . Стосовно них використано нові позначення (замість  $B$ ,  $D$ , ...), а коефіцієнти  $1/2$ ,  $1/4$ , ... уведено тільки для спрощення виразів, одержуваних від диференціювання термодинамічного потенціалу.

Аналізуючи розкладання (6.3), можна зробити висновок про різку (критичну) залежність коефіцієнта  $\alpha$  від температури. Температурна залежність  $\beta$  і  $\gamma$  не є критичною, тому в деяких випадках нею можна знехтувати.

Покажемо, що  $\alpha$  має критичну залежність від температури.

Нехай температура фазового перетворення  $T = \theta$ . З умови мінімуму термодинамічного потенціалу ( $\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 = 0$ ) випливає, що нижче температури  $\theta$ , тобто в упорядкованій фазі, де  $\eta \neq 0$ , величина  $\alpha > 0$ . Так само можна показати, що у високотемпературній (неупорядкованій) фазі, де параметр порядку  $\eta = 0$ , величина  $\alpha < 0$ . Отже,  $\alpha$  залежить від температури, причому в самій точці переходу  $\alpha = 0$ .

Розвинувши в ряд залежність  $\alpha(T)$  за малим (в околі переходу) параметром  $(T - \theta)$  і обмежившись першим членом цього ряду, маємо

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \quad (6.4)$$

де  $\alpha_0$  – не залежний від температури коефіцієнт.

Згідно з теорією Ландау характер ФП (ознаки ФП2 або ФП1) визначається знаком коефіцієнта при четвертому степені параметра порядку:  $\eta^4$ .

**Якщо  $\beta > 0$ , маємо ФП2.** При цьому враховувати коефіцієнт при  $\eta^6$  (і за більш вищих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки сталість системи вже забезпечена умовою додатної величини параметра  $\beta$ . Таким чином, для термодинамічного опису ФП2 у центросиметричній неупорядкованій фазі розкладання  $\Phi(T, \eta)$  за степенями параметра порядку набуває вигляду скінченного багаточлена:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4, \quad (6.5)$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$  і  $\beta > 0$ .

**Якщо  $\beta < 0$ , маємо ФП1,** при цьому для сталості системи необхідно враховувати член з  $\eta^6$ , де  $\gamma > 0$ . Розкладання термодинамічного потенціалу в цьому разі має вигляд

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)\eta^2 + (\beta/4)\eta^4 + (\gamma/6)\eta^6, \quad (6.6)$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ ,  $\beta$  може змінюватися, але  $\gamma > 0$ , що забезпечує стабільність фаз.

Конкретний вигляд функцій (6.5) і (6.6) залежить від фізичного змісту параметра порядку.

## 6.2. Фізичний зміст параметра порядку

Як і інші феноменологічні параметри, параметр порядку  $\eta$  можна розглядати як величину макроскопічну. Важливо відзначити, що такий параметр є флюктуовальною величиною і змінюється як у просторі (від точки до точки), так і в часі. Величину  $\eta$  можна подати як узагальнений розгляд різних фізичних величин, що зазнають аномальних змін унаслідок ФП (намагніченості, поляризованості, деформації і т. ін.).

На зміну ступеня упорядкування істотно впливає тепловий рух у речовині. У разі зниження температури ступінь упорядкування підвищується, але процес установлення упорядкування – *релаксація* – за низької температури сповільнюється. Навпаки, чим вища температура, тим швидше встановлюється той чи той ступінь упорядкування.

Упорядкування найповільніше встановлюється поблизу точки ФП – відбувається так зване *критичне уповільнення* цього процесу. Релаксація упорядкування в цій області досить повільна через зближення вільної енергії обох фаз (релаксацією називають процес установлення термодинамічної рівноваги в системі).

Система, у якій відбувається ФП, може мати різні степені вільності. Аномально виявляє себе критичний ступінь вільності, пов'язаний з параметром порядку. Інші (некритичні) степені вільності системи більш швидкі і встигають набути рівноваги за час, протягом якого ступінь критичного упорядкування майже не змінюється. Відображаючи анізотропію властивостей кристала, параметр порядку стає тензором відповідного характерові упорядкування рангу. Наприклад, у феромагнетику параметр  $\eta$  – це вектор спонтанного намагнічення  $\mathbf{M}$ , у сегнетоелектрику – вектор поляризації  $\mathbf{P}$ , у сегнетоеластичу – тензор другого рангу механічних деформацій  $x_{ij}$  і т. д. Параметр порядку може бути в найпростіших випадках також і скаляром.

Як приклад *скалярної* величини  $\eta$  розглядається упорядкований сплав  $AB$ . У найпростішому випадку він складається з двох компонентів:  $A$  і  $B$ , кількість атомів у яких однакова. Упорядкована фаза можливої хімічної сполуки виявляє структуру типу  $ABAB\dots$  Кожному компоненту приписується своя підгратка. Уведемо ймовірності виявлення

атомів типу  $A$  в підгратці  $A$ , що дорівнює  $P_{AA}$ , а в підгратці  $B$ , що дорівнює  $P_{AB}$ . Як *параметр порядку* слід вибрати величину  $\eta = P_{AA} - P_{AB}$ .

У складніших випадках, пов'язаних з переходами в кристалах, величини  $\eta$  стають багатокomпонентними (визначив ці величини і їх зв'язок з уявленнями про кристалічні групи Ліфшиці).

Розглянемо ті зміни структури, які відбуваються під час ФП2, обмежуючись найпростішими моделями (за Б. А. Струковим). Розглянемо плоску модель двохатомного кристала (рис. 6.3, *a*). Точкова група симетрії цієї структури містить у собі такі елементи симетрії:  $\bar{1}$  (центр симетрії), 4, 2, 2 (осі симетрії),  $m_1, m_2, m_3, m_4$  (площини симетрії).

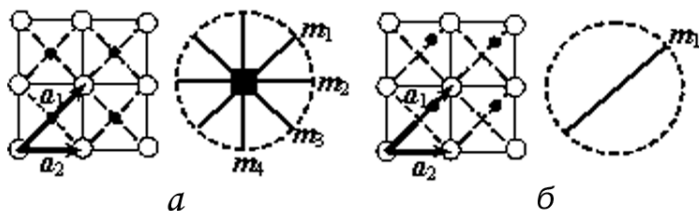


Рис. 6.3. Плоска модель двохатомного кристала й елементи її точкової симетрії (*a*); зниження симетрії в результаті відносного зсуву підграток і елементи точкової симетрії фази (*b*)

Припустімо, що за деякої температури одна підгратка зміщується відносно іншої в напрямі  $a_1$  (рис. 6.3, *b*). Після такого як завгодно малого зміщення група симетрії цієї моделі, крім трансляцій, буде мати тільки два елементи –  $\bar{1}$  і  $m$  (діагональну площину симетрії). Вихідна фаза, показана на рис. 6.3, *a*, називається симетричною, а нова фаза з пониженою симетрією (рис. 6.3, *b*) – несиметричною. У результаті зсуву координати вузлів ґратки в кристалографічній системі координат змінюються так:

*Координати атомів до зсування:*

$n_1 a_1, n_2 a_2$  – для атомів  $O$ ,

$(n_1 + \frac{1}{2}) a_1, n_2 a_2$  – для атомів  $\bullet$  (як показано на рис. 6.3).

*Координати атомів після зсування:*

$n_1 a_1, n_2 a_2$  – для атомів  $O$ ,

$(n_1 + \frac{1}{2} + \eta) a_1, n_2 a_2$  – для атомів  $\bullet$ ,

де  $\eta$  – частка величини  $a_1$ , на яку змістилися атоми «внутрішньої» підгратки. Цей характерний параметр ФП і називають *параметром порядку*, причому видно, що  $\eta = 0$  для симетричної, а  $\eta \neq 0$  – для несиметричної фази.

Параметр порядку може по-різному змінюватися з підвищенням температури, що ілюструє рис. 6.4. Неперервна зміна параметра поряд-

ку з підвищенням температури в упорядкованій фазі – характерна ознака ФП2 (рис. 6.4, *а*). Навпаки, параметр порядку може змінюватись й різким «стрибком» (рис. 6.4, *в*) – цей, також ідеалізований, випадок відповідає уявленню про ФП1.

В експериментальних ситуаціях  $\eta(T)$  дуже часто змінюється деяким «проміжним» шляхом, показаним на рис. 6.4, *б*. У цьому разі перехід називають *переходом першого роду, наближеним до переходу другого роду*. Тут параметр порядку  $\eta$  виникає стрибкоподібно і потім плавно змінюється з підвищенням температури в упорядкованій фазі.

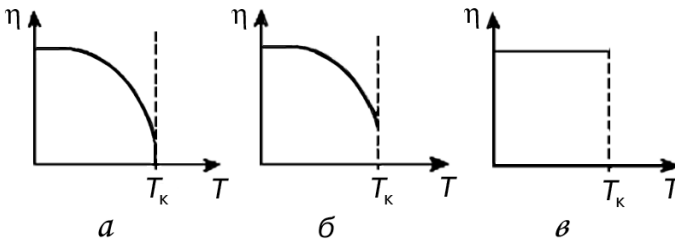


Рис. 6.4. Температурні залежності параметра порядку для ФП2 (*а*); ФП1, близьких до ФП2 (*б*) і ФП1 (*в*)

Фазовий перехід другого роду може супроводжуватися *кратною зміною* елементарної комірки. Тоді в низькосиметричній (більш упорядкованій фазі) збільшується об'єм елементарної комірки (у 2, 4, 8 разів) і змінюється трансляційна симетрія елементарної комірки.

За мікроскопічними змінами структури ФП поділяють на переходи типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Розглянута на рис. 6.3 модель ФП2 характеризується тим, що в точці ФП починається зміщення атомів, яке змінює симетрію кристала. Тому такі переходи називають *фазовими переходами типу зміщення*. Параметр порядку за *фазового переходу типу порядок – безпорядок* описують інакше. Симетрія кристала може змінюватись в результаті перерозподілу ймовірності перебування атомів у різних станах рівноваги в елементарній комірці. Припустимо, що таких станів два і вони «заселені» відповідно до концентрації атомів  $N_1$  і  $N_2$  – кількості атомів, що перебувають відповідно в енергетичних позиціях 1 і 2. За досить високих температур вони заселені рівномірно, ймовірність перебування атома в кожному з них однакова:  $N_1 = N_2$ . Оскільки *в середньому* (наприклад, у середньому за часом) внутрішній атом перебуває в центрі комірки, симетрія структури не змінюється.

Фазовий перехід в упорядковану фазу зі зниженням температури виявляється як різниця ймовірностей перебування частинки в різних

положеннях, тобто як різниця кількостей частинок у цих положеннях. У точці ФП стає відмінною від нуля величина

$$\eta = (N_1 - N_2)/(N_1 + N_2).$$

Величину  $\eta$  у цьому разі більш природно, ніж у випадку ФП типу зміщення, можна назвати параметром порядку. Тому структурні ФП, за яких симетрія змінюється в результаті перерозподілу частинок за раніше рівноймовірнісними положеннями, називають *переходами типу порядок – безпорядок*.

Різкої межі між ФП типу зміщення і типу порядок – безпорядок визначити не можна. З погляду симетрії між ними взагалі немає відмінностей; розглядаючи структуру завжди мають на увазі середні положення атомів. Тому не важливо, чи усереднення відбувається за дискретною, чи за неперервною сукупністю положень. Щодо деяких інших властивостей, особливо динамічних, системи з ФП типу зміщення і типу порядок – безпорядок можуть помітно розрізнятися, однак бувають і «проміжні» системи.

### 6.3. Сегнетоелектричні й антисегнетоелектричні фазові переходи

У разі сегнетоелектричного ФП неполярний кристал стає *спонтанно* поляризованим (поляризованим без прикладання зовнішнього електричного поля). неполярна фаза більш високотемпературна, ніж полярна. Сегнетоелектричні переходи можуть бути подібні до моделі ФП як першого, так і другого роду, причому майже в кожному сегнетоелектричному кристалі ФП має свої особливості. Кількість відомих сегнетоелектриків і споріднених з ними кристалів (антисегнетоелектриків, сегнетоелектриків, віртуальних сегнетоелектриків, невласних сегнетоелектриків) перевищує 600, а з їхніми твердими розчинами – 5000. Тому доцільно зупинитися на розгляді лише найбільш загальних явищ, зумовлених ФП у сегнетоелектриках.

Відповідно до макроскопічної (феноменологічної) класифікації ФП сегнетоелектричні ФП поділяють на два великі класи: типу зміщення і типу порядок – безпорядок. Із *мікроскопічного* погляду в ФП першого типу зміщення вище від точки переходу (точки Кюрі  $T_k \approx \theta$ ) у кристалі існує нестійкість відносно одного з коливань ґратки, що називається *м'якою модою*. У міру зниження температури і наближення до  $T_k$  частота цієї моди коливань знижується й у граничному випадку прагне до нуля. У результаті в точці ФП відбувається спонтанне зміщення підґраток кристала, яке відновлює динамічну стійкість, причому в сегнетоелектриках це зміщення зумовлює появу



спонтанної поляризованості  $P_c$  (в антисегнетоелектриках вона скомпенсована в підгратках і сумарна поляризація  $P_c = 0$ ).

Особливість сегнетоелектричних переходів типу *порядок – безпорядок* полягає в тому, що структурні елементи кристала (молекули, радикали, іони) можуть перебувати в двох або декількох рівноважних станах, які можна охарактеризувати дипольними моментами. У неполярній (високотемпературній) фазі енергія розупорядкованого теплового руху перевершує енергію диполь-дипольної взаємодії, унаслідок чого орієнтація диполів в кожний момент часу хаотична і їх сумарна поляризація  $P_c = 0$ . У міру зниження температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій в околі ФП відбувається довільне упорядкування полярних структурних елементів; при цьому в сегнетоелектриках виникає спонтанна поляризація ( $P_c > 0$ ).

В антисегнетоелектриках такі диполі вишикуюються антипаралельно і, незважаючи на довільне упорядкування структури, сумарної спонтанної поляризації не відбувається ( $P_c = 0$ ).

Застосовуючи теорію Ландау, можна із загальних міркувань одержати закон Кюрі – Вейса для температурної зміни діелектричної проникності  $\epsilon$ , описати температурну залежність  $P_c$ , пояснити петлю діелектричного гістерезису й інші нелінійні властивості сегнетоелектриків.

У розкладах термодинамічного потенціалу (6.5) і (6.6) у разі сегнетоелектричного ФП природно вважати параметром порядку поляризованість  $P$ . Справді, вище від точки Кюрі  $T_K$  параметр порядку  $\eta = 0$  і поляризованість  $P = 0$ , а нижче від  $T_K$ , де  $\eta > 0$ , з'являється спонтанна поляризованість  $P_c > 0$  (рис. 6.4).

У випадку ФП2 напруженість електричного поля  $\partial\Phi/\partial P$ , як впливає з виразу (6.5), можна записати так:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (6.7)$$

Обернену діелектричну сприйнятливість  $\partial P/\partial E$  можна знайти за виразом

$$\chi^{-1} = \partial E/\partial P = \partial^2\Phi/\partial P^2 = \alpha + 3\beta P^2. \quad (6.8)$$

При цьому  $\chi \approx \epsilon$ , оскільки  $\epsilon = 1 + \chi$ , а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика:  $\epsilon \gg 1$ .

Спочатку зупинимося на розгляді *неполярної фази*, тобто такого температурного інтервалу, за якого перший коефіцієнт у розкладанні Ландау  $\alpha > 0$  і температура вища від критичної:  $T > T_K$  (рис. 6.5). Умови сталості фази такі:

$$\partial\Phi/\partial P = 0, \quad \partial^2\Phi/\partial P^2 > 0.$$

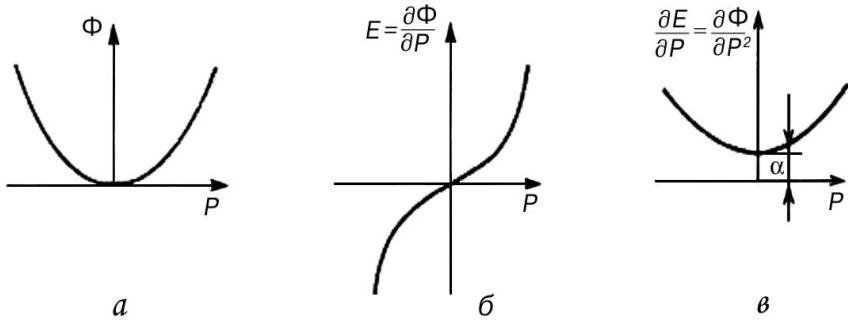


Рис. 6.5. Залежність термодинамічного потенціалу (а) і його похідних (б, в) від параметра порядку вище від  $T_k$

Перша з них зводиться до кубічного рівняння  $\alpha P + \beta P^3 = 0$ . Це рівняння може мати тільки один дійсний корінь  $P_1 = 0$ , оскільки поляризованість – це параметр порядку. Корені  $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$  мають бути уявними (оскільки для ФП2  $\beta > 0$ , тому вище від  $T_k$  і  $\alpha > 0$ ). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 6.6, б). Характерний для неполярної фази закон Кюрі – Вейса випливає з формул (6.5) і (6.8):

$$\varepsilon^{-1} = \alpha_0(T - \theta), \quad \varepsilon = C/(T - \theta).$$

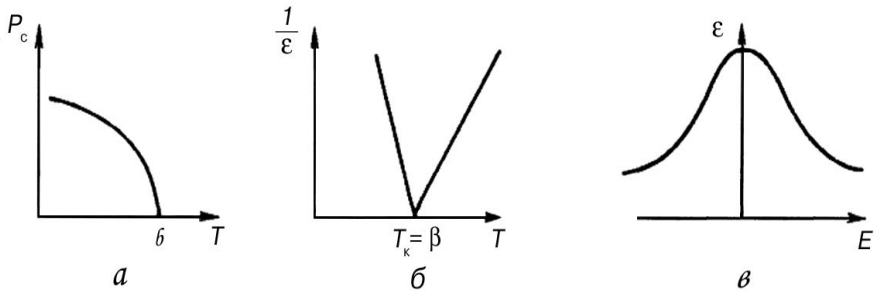


Рис. 6.6. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а), оберненої діелектричної проникності (б), а також діелектрична нелінійність у неполярній фазі (в)

Фазовий перехід відбувається за температури Кюрі – Вейса  $\theta$ , коли параметр  $\alpha$  змінює знак. У **неполярній фазі**, тобто вище від точки Кюрі, величини

на  $\varepsilon$  залежить не тільки від температури, але й від напруженості поля. Із наведених виразів (6.7) і (6.8) випливає, що вище від  $T_k$  у сегнетоелектриках має спостерігатися значна діелектрична нелінійність. Залежність  $P(E)$  характеризується ділянкою насичення. Це означає, що діелектрична проникність у сильних полях *зменшується*, оскільки  $\varepsilon \sim \partial P / \partial E$  (рис. 6.6, в). Загальна формула, що враховує як нелінійність, так і температурну залежність  $\varepsilon$ , має вигляд

$$\varepsilon(T, E) = [C/(T - \theta)][1 + 3\beta\varepsilon_0^3 E^2 C^3 / (T - \theta)^3]^{-1/3}. \quad (6.9)$$

Нелінійність у неполярній фазі тим вища, чим більше температура наближена до точки ФП.

У **полярній фазі**, тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, тому всі корені кубічного рівняння  $\partial\Phi/\partial P = 0$  дійсні. Але оскільки  $\alpha < 0$  (див. формулу (6.3)), то корінь  $P_1 = 0$  тепер відповідає максимумові  $\Phi(P)$ . Полярна фаза стійка, тобто значення  $\Phi(P)$  мінімальне, якщо  $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ . Підставляючи в цей вираз  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ , знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 6.6, а):

$$P_c^2 = \alpha_0(\theta - T)/\beta. \quad (6.10)$$

Температурну залежність діелектричної проникності можна визначити підставленням залежності (6.10) у вираз (6.8):

$$1/\varepsilon = 2(\theta - T)/C; \quad \varepsilon = C/2(\theta - T). \quad (6.11)$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від  $T_k$  величина  $\varepsilon$  у два рази менша, ніж, якби  $T > T_k$  (рис. 6.6, б). Це передбачення теорії також добре підтверджується експериментами.

Зупинимось тепер на нелінійних властивостях сегнетоелектриків у полярній фазі. Відповідні цій фазі характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних показано на рис. 6.7. На залежності  $\Phi(P)$  позначено точки екстремумів. У цих точках функція  $E(P)$  перетинає вісь  $P$ . Залежність  $P(E)$  характеризується нестійкою ділянкою, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ( $\varepsilon \sim \partial P / \partial E$ ) була б негативною. У результаті виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням  $\varepsilon$ , у разі зміни напруженості поля проходить через два максимуми.

Термодинамічна теорія дозволяє досить детально пояснити також **властивості сегнетоелектриків із ФП1**, близьким до ФП2. Початковий такий вираз для термодинамічного потенціалу має вигляд

$$\Phi(P) = \Phi_0(T) + (\alpha/2)P^2 + (\beta/4)P^4 + (\gamma/6)P^6, \quad (6.12)$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ ;  $\beta < 0$  і  $\gamma > 0$ .

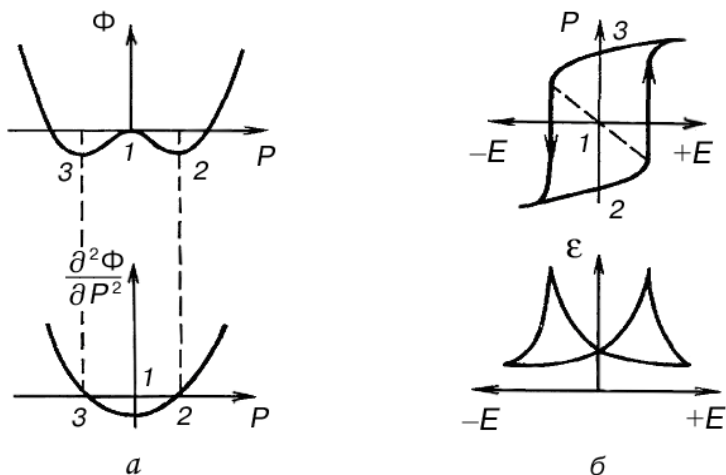


Рис. 6.7. Термодинамічний потенціал (а) і його похідні (б) для сегнетоелектриків із ФП2: точки 1, 2, 3 – корені рівняння

Для ґрунтовного дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції  $\Phi(P)$ , так і для її похідних (цей аналіз описано в дев'ятому розділі).

У випадку, коли функціональну залежність  $E(P)$  можна подати як  $P(E)$ , для полярної фази одержимо ситуацію, аналогічну рис. 6.7 з областю нестійкості та петлею діелектричного гістерезису. Відповідно змінюється і діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Таким чином, основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – петля гістерезису і нелінійність  $\epsilon(E)$  – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.

Перехід першого роду відбувається не за температури  $T = \theta$ , коли  $\alpha = 0$ , а за умови виконання співвідношення  $\alpha_k = 3\beta^2/16\gamma$ , де  $\gamma > 0$ . Отже,  $T_k$  у випадку ФП1 буде більша від  $\theta$ . Спонтанна поляризованість за умови  $T = T_k$  виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величина цього стрибка

$$\Delta P_c = 3\beta/4\gamma.$$

Стрибком за температури  $T_k$  змінюється й величина  $\epsilon$ , яка в точці ФП1 має цілком визначене (не нескінченне, як у випадку ФП2) максимальне значення, що дорівнює  $16\gamma/3\beta^2$ . Стрибок діелектричної проникності (рис. 6.8) у разі переходу в полярну фазу можна визначити із наведених виразів; він дорівнює  $\Delta\epsilon = 4\gamma/3\beta^2$ .

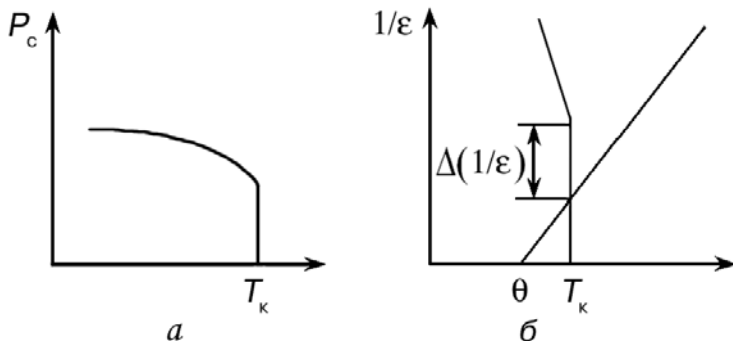


Рис. 6.8. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а) і оберненої діелектричної проникності (б) у сегнетоелектриках із ФП1

Найбільш вивчений сегнетоелектрик, у якому перехід має характер ФП1, – титанат барію. У цьому сегнетоелектрику реалізуються всі особливості сегнетоелектричного переходу першого роду. Температурний максимум  $\epsilon$  у чистому  $\text{BaTiO}_3$  спостерігається, якщо  $T_k = 400$  К, а температура Кюрі – Вейса на 12 К нижча ( $\theta = 388$  К). Постійна Кюрі – Вейса в титанаті барію  $C = 1,2 \cdot 10^5$  К, а значення  $\epsilon_{\text{макс}} = 10^5$ . Максимуму діелектричної проникності і переходу в неполярну фазу можна домогтися не тільки нагріванням титанату барію, але й підвищенням тиску. Це також узгоджується з термодинамічною теорією, але для спрощення тиск раніше передбачали постійним для всіх стадій аналізу.

Термодинамічний потенціал (формула (6.12)), що описує поведінку основних характеристик титанату барію, дозволяє описати і його подальші ФП з однієї сегнетоелектричної фази в іншу. На рис. 6.9 показано, як змінюється форма елементарної комірки  $\text{BaTiO}_3$  за температури близько 400 К – тобто під час переходу з високотемпературної неполярної кубічної фази (з параметрами ґратки  $a = a = a$ ) у тетрагональну полярну фазу (з параметрами ґратки  $a = a \neq c$ ). Далі за температури близько 300 К відбувається перехід із сегнетоелектричної тетрагональної в сегнетоелектричну орторомбічну фазу і, нарешті, за охолодження до температури 200 К – у найбільш низькотемпературну, сегнетоелектричну ромбоєдричну фазу. З експериментальних даних видно, що зі зміною параметрів кристалічної ґратки  $\text{BaTiO}_3$  в околі цих переходів усюди спостерігається температурний гістерезис, що однозначно вказує на те, що всі ці переходи за своїм характером подібні до ФП1.

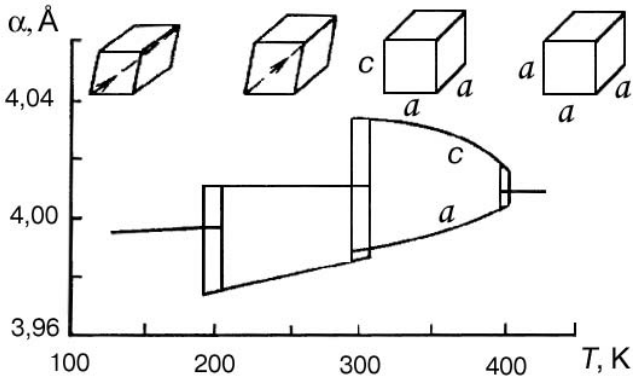


Рис. 6.9. Температурна зміна параметра кристалічної ґратки і симетрії кристала  $\text{BaTiO}_3$  в послідовності його ФП

Спонтанна поляризованість у  $\text{BaTiO}_3$  у разі ФП виникає стрибком, як і передбачається теорією ФП1. Стрибком знижується в точці Кюрі і діелектрична проникність. Отже, найважливіші зміни діелектричних властивостей сегнетоелектриків у результаті ФП як першого, так і другого роду успішно пояснюються термодинамічною теорією.

Вибір параметра порядку за феноменологічною теорією Ландау ґрунтується на виокремленні найважливішої властивості кристала. У випадку сегнетоелектриків вибір поляризованості як параметра порядку дозволяє пояснити не тільки температурну залежність  $P_c$ , але й великий максимум діелектричної проникності в околі ФП. Проте відомі випадки виникнення під час ФП спонтанної поляризації без помітного максимуму в залежності  $\epsilon(T)$ , наприклад, у молібдаті гадолінію  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Сегнетоелектрики, у яких аномалія в температурному ході  $\epsilon(T)$  виражена нечітко, називаються невластими. У них поляризованість не є параметром ФП. У випадку  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  причиною структурного упорядкування в точці Кюрі є механічні деформації, а спонтанна поляризованість виникає під час ФП як одна з властивостей упорядкованої фази.

Фазові переходи з температурним максимумом  $\epsilon$  не обов'язково зумовлюють появу саме полярної фази. Приклади залежностей  $\epsilon(T)$  декількох кристалів, які називають антисегнетоелектриками, подано на рис. 6.10. Стрибок діелектричної проникності в точці переходу може бути великим (у випадку цирконату свинцю  $\text{PbZrO}_3$ ), або й зовсім не бути (наприклад, у магновольфраматі свинцю  $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ ). Відповід-

но ФП із неполярної фази до антиполярної може бути наближеним до ФП1 або до ФП2. Серед антисегнетоелектриків відомі як оксиди зі структурою перовскиту, так і кристали, до складу яких входить водень (наприклад, дигідрофосфат амонію  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

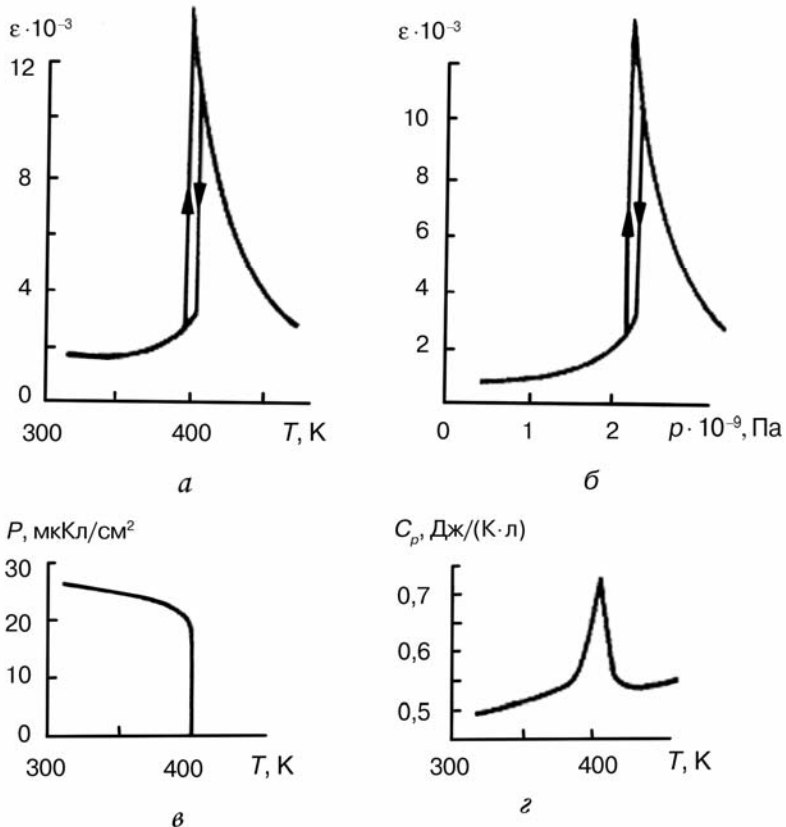


Рис. 6.10. Основні характеристики титанату барію в околі ФП1 (а, б, в, г)

**Антисегнетоелектричні ФП** подібні за своєю фізичною природою до сегнетоелектричних, причому антисегнетоелектрики за своєю структурою та хімічним складом наближені до сегнетоелектричних кристалів. Однак в антисегнетоелектриках  $P_c = 0$ , оскільки спонтанна поляризація, яка виникає під час ФП, *компенсована* в межах однієї елементарної комірки. Енергія антиполярного стану не дуже відрізняється від енергії полярної фази, тому зовнішні впливи можуть перетворити антисегнетоелектрик у сегнетоелект-

рик: сильне електричне поле ( $E > E_k$ ) спричиняє ФП з антиполярної у полярну фазу, при цьому виникає подвійна петля діелектричного гістерезису.

Фазовий перехід між антисегнето- і сегнетоелектриком може відбуватися не тільки під впливом сильного електричного поля, але й у результаті зміни температури. Така ситуація спостерігається, наприклад, у ніобаті натрію  $\text{NaNb}_3\text{O}_3$  (рис. 6.11, б). У цьому кристалі антисегнетоелектрична фаза існує між температурами ФП 630 і 80 К. Нижче за температуру 80 К  $\text{NaNb}_3\text{O}_3$  перетворюється в сегнетоелектрик, у якому співіснують сегнето- і антисегнетоелектричні фази.

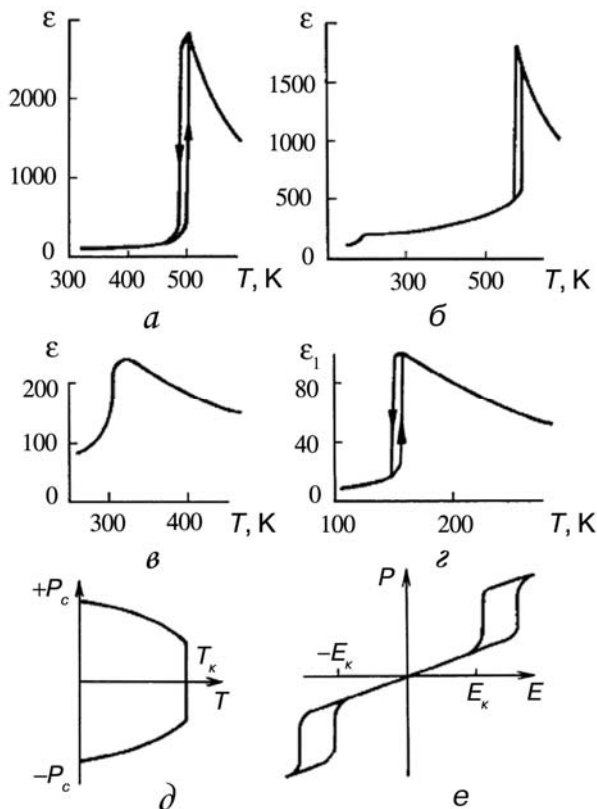


Рис. 6.11. Температурні залежності діелектричної проникності антисегнетоелектриків  $\text{PbZr}_3$  (а),  $\text{NaNb}_3\text{O}_3$  (б),  $\text{PbzMgWO}_6$  (в),  $\text{NH}_4\text{PO}_4$  (г), а також компенсація спонтанної поляризованості в елементарній комірни антисегнетоелектрика (д) і подвійна петля діелектричного гістерезису (е)



Антисегнетоелектричні ФП виникають з параелектричної фази, зазвичай із «помноженням» елементарної комірки. Отже, нижче від точки Кюрі в антиполярній фазі розмір елементарної комірки такого кристала в 2, 4, 8 разів перевищує розміри комірки в його неполярній фазі. Спонтанна поляризація при цьому компенсується протилежними зміщеннями зарядів у межах нової збільшеної комірки.

Таким чином, в антисегнетоелектриках завдяки «помноженню» елементарної комірки вихідної (неполярної) фази виникле під час ФП полярне зміщення компенсується на елементарному рівні й сумарна спонтанна поляризація  $P_c = 0$ . Для порівняння зазначимо, що в сегнетоелектриках ефекту помноження елементарної комірки кристала під час ФП зазвичай не спостерігається: кожна елементарна комірка, що нижча від точки Кюрі, поляризована однаково, і цей ефект для спонтанної поляризації підсумовується в об'ємі кристала, утворюючи  $P_c > 0$ .

В антисегнетоелектриках помноження кристалічної ґратки під час ФП змінює не тільки симетрію, але й об'єм зони Бріллюена. Це дозволяє припустити, що до антисегнетоелектричного ФП призводить динамічна нестійкість ґратки коливальних мод кристала *на межі зони Бріллюена*. Навпаки, у разі сегнетоелектричного ФП м'яка мода (низькочастотна поперечна оптична гілка) знижується з підвищенням температури *в центрі зони Бріллюена*, унаслідок чого сегнетоелектричний перехід має не змінювати об'єм цієї зони.

В антисегнетоелектриках критичне зниження частоти коливальної моди відбувається на межі зони Бріллюена, і тому внаслідок ФП та зниження симетрії кристала об'єм цієї зони має зменшуватися, принаймні, у два рази (зазвичай  $2 \times 2 \times 2 = 8$  разів). Для антисегнетоелектричного ФП параметр порядку, за яким розгортається в ряд термодинамічний потенціал, вибирають складнішим способом: він утворюється із суми поляризованостей взаємно прониклих підґраток. Під час переходу в упорядковану фазу ці поляризації компенсуються, що зумовлює  $P_c = 0$ .

**Сегнетіелектриком** називають кристал, у якому спонтанна поляризація  $P_c$  скомпенсована лише частково (за аналогією з феримагнетиками, у яких частково скомпенсована спонтанна намагніченість). Отже, сегнетоелектрик – це не цілком скомпенсований антисегнетоелектрик. Крім ніобату натрію, до сегнетоелектриків належать  $WO_3$  і  $PbCd_{1/2}W_{1/2}O_3$ , а також деякі ізоструктурні їх сполуки.

## 6.4. Сегнетоеластичні фазові переходи

**Сегнетоеластичні** кристали наближені за структурними властивостями до сегнетоелектриків. У них фазові переходи супроводжуються критичними змінами пружних постійних кристала, а за нижчої критичної температури  $T_k$  виникає **спонтанно деформований стан**, подібно до того, як у феромагнетиках виникає спонтанне намагнічення, а в сегнетоелектриках – спонтанно поляризований стан. За аналогією із сегнетоелектриками ці речовини називають сегнетоеластиками (в англійській літературі – фероеластиками).

У сегнетоеластичній фазі кристал може бути деформований позрешному, причому перехід від однієї *спонтанної деформації* до іншої здійснюється у разі прикладання зовнішніх механічних напружень. Як і сегнетоелектрик, сегнетоеластик за нижчої температури  $T_k$  розбивається на домени, у яких спонтанна деформація має різний напрям. Подібно до того процесу, під час якого електричне поле переорієнтує сегнетоелектричні домени, однорідне механічне навантаження монодоменизує сегнетоеластик, тобто перетворює його в однодомений кристал.

Отже, до сегнетоеластиків належать кристали, які в певному інтервалі температур спонтанно деформовані, причому ця деформація може бути переорієнтована зовнішніми механічними впливами.

Якщо змінюється знак механічної напруги  $X$ , знак спонтанної деформації  $x$  також змінюється. У звичайних кристалах механічна жорсткість велика, деформація мала і лінійно залежить від механічного напруження за законом Гука (рис. 6.12, *а*). Механічна жорсткість сегнетоеластиків, навпаки, у деяких напрямках невелика, і тому деформація різко наростає у разі додавання напруги  $X$  (рис. 6.12, *б*). Однак після досягнення деякого *коерцитивного зусилля*  $X_k$  жорсткість знову зростає, відбувається характерне для гістерезису насичення.

Зняття механічного напруження, на відміну від звичайних кристалів, не сприяє негайному відновленню недеформованого стану сегнетоеластиків: у них якийсь час зберігається **залишкова деформація**, що за величиною наближується до спонтанної деформації  $+x_c$ . Для того щоб зумовити зміну деформації (від  $+x_c$  до  $-x_c$ ) потрібно прикласти до кристала зусилля протилежного знака, яке перевищувало б коерцитивне механічне напруження  $X_k$ . Отже, сегнетоеластик якийсь час може перебувати в одному з двох спонтанно деформованих станів – у стані розтягування ( $+x_c$ ) або в стані стискання ( $-x_c$ ). Із часом, однак, з'являються сегнетоеластичні домени, і загальна (макроскопічна) спонтанна деформація поступово релаксує до середнього значення  $x = 0$ , наближаючись до вихідної (нульової) точки механічного гістерезису (рис. 6.12, *б*).

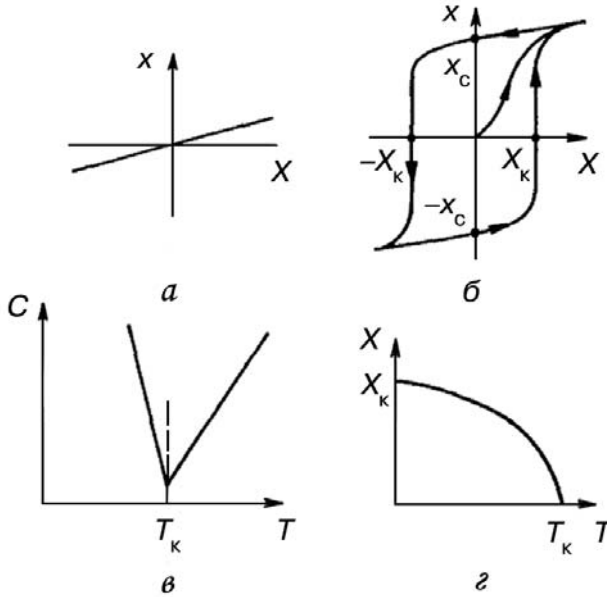


Рис. 6.12. Основні характеристики сегнетоеластиків: а – лінійна залежність  $x(X)$  у звичайних кристалах; б – «механічний» гістерезис сегнетоеластиків; в – температурна залежність критичної складової пружної твердості в околі ФП; г – температурна зміна спонтанної деформації

Параметр порядку для сегнетоеластичного ФП – це механічна деформація кристала. Тому в сегнетоеластиках в околі ФП може не бути як діелектричних, так і магнітних аномалій. Однак унаслідок *зміни симетрії* за ФП, зокрема через появу (або через зміну) п'єзоефекту (або з інших причин), невеликі стрибки діелектричної проникності  $\epsilon$  в околі сегнетоеластичних переходів усе-таки спостерігаються (рис. 6.13, а, б). Наприклад, такий стрибок  $\epsilon$  відбувається в сегнетоеластичному ортофосфаті свинцю  $Pb_3(PO_4)_2$ .

В іншому сегнетоеластичному матеріалі – молібдаті гадолінію  $Gd_2(MoO_4)_3$  – параметром переходу є також механічна деформація, але як наслідок сегнетоеластичного переходу виникає і спонтанна *поляризація* (рис. 6.13, а). Цікаво зазначити, що на відміну від сегнетоелектриків у цьому кристалі величина спонтанної поляризації  $P_c$  зростає у разі охолодження не за квадратичним законом, як у сегнетоелектриках, а за **лінійним законом**. Сегнетоелектрик, що виникає як «побічний продукт» під час сегнетоеластичних переходів, називають **невласним**. У цих сегнетоелектриках параметр переходу – це не векторна величина (поляризова-

ність), а тензорна фізична величина (у цьому разі деформація – тензор другого рангу). Отже, невласний сегнетоелектрик  $Gd_2(MoO_4)_3$  являє собою і сегнетоеластик, і сегнетоелектрик одночасно. Невеликий пік  $\epsilon$  під час ФП (рис. 6.13, *а*) спостерігається в цьому кристалі тільки за низьких частот, коли кристал вільно деформується в електричному полі, – як наслідок діелектричного внеску від п'єзоєфекту. У діапазоні НВЧ, де п'єзодеформація в кристалі не встигає виникати, залежність  $\epsilon(T)$  для  $Gd_2(MoO_4)_3$  не має істотних аномалій поблизу переходу.

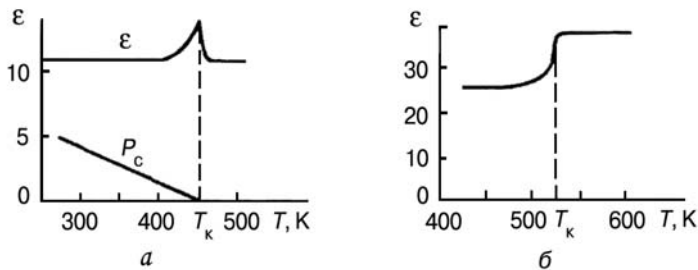


Рис. 6.13. Залежності діелектричної проникності та спонтанної поляризованості молібдату гадолінію (*а*); залежність  $\epsilon(T)$  ортофосфату свинцю (*б*)

Спонтанна деформація сегнетоеластиків змінюється з підвищенням температури за законом, подібним до квадратичного:  $x_c \sim (T_c - T)^2$  (див. рис. 6.12, *з*). Очевидно, що  $x_c$  змінюється в упорядкованій фазі так само, як і спонтанна намагніченість  $M_c$  феромагнетиків або як спонтанна поляризованість  $P_c$  сегнетоелектриків (див. рис. 6.6, *а*).

Параметр, що критично змінюється в точці Кюрі (подібно до діелектричної проникності сегнетоелектриків або магнітної проникності феромагнетиків), для сегнетоеластиків – це пружна «постійна», тобто ті компоненти тензора пружної жорсткості  $c_{ijkl}$ , які спричиняють спонтанну деформацію за температури нижчої від  $T_c$ . Температурну залежність критичної компоненти тензора пружної жорсткості (що обернена величині пружної піддатливості  $s_{ijkl}$ ) для одного із сегнетоеластиків показано на рис. 6.12, *в*. Як і величина  $1/\epsilon$  сегнетоелектриків (рис. 6.6, *б*), цей параметр у точці Кюрі наближається до нуля.

Критичне зменшення деяких компонентів тензора пружної жорсткості  $c_{ijkl}$  кристала сегнетоеластика в параеластичній фазі зумовлює зниження швидкості звуку  $v_{зв}$  у певних напрямках у кристалі. Іноді в околі сегнетоеластичного ФП швидкість звуку знижується до 300–400 м/с. (У зв'язку з цим слід зазначити, що в звичайних кристалах  $v_{зв} \approx 4000$  м/с, а в рідинах (у воді) – 1500 м/с). Після переходу з параеластичної у сегне-

тоеластичну фазу швидкість звуку знову підвищується, проте все ж залишається нижчою, ніж у звичайних діелектричних кристалах. Усе це свідчить про те, що динамічні властивості сегнетоеластиків зумовлені **акустичною м'якою модою** коливань кристалічної ґратки, частота якої критично знижується в околі переходу так само, як у сегнетоелектриках типу зміщення знижується частота поперечної оптичної моди коливань.

Сегнетоеластичні переходи можуть бути як другого, так і першого роду. У сегнетоеластичному ортофосфаті свинцю ФП за температури 450 К відбувається зі стрибком деформації і належить до першого роду (ФП1). Однак в іншому сегнетоеластичному  $\text{BiVO}_4$  ФП за температури 530 К це буде ФП2. Нижче від температури переходу в сегнетоеластиках може виникати і сегнетоелектрична фаза. У цьому разі сегнетоеластична фаза одночасно є сегнетоелектричною.

Низька швидкість звуку свідчить про значну піддатливість пружних властивостей сегнетоеластиків до зовнішніх впливів. Тому їх застосовують в оптиці для *дефлекторів світла*, призначених для просторового сканування світлового променя. Пружні хвилі, які збуджуються п'єзоелектричним способом (з частотою 30–300 МГц), утворюють у сегнетоеластичному (або параеластичному) неначе оптичну дифракційну ґратку, крок якої залежить від частоти керувального електричного поля. Змінюючи частоту модуляції, можна керувати кутом відхилення світлового променя, який проходить через кристал. Крім дефлекторів, сегнетоеластичні і параеластичні можна застосовувати в датчиках тисків та деформацій і в інших вимірювальних пристроях. Властивості сегнетоеластиків – «механічних» аналогів феромагнетиків і сегнетоелектриків, а також можливості їх технічного застосування в електроніці і приладобудуванні ще недостатньо вивчені.

## 6.5. Критична зміна провідності в околі фазових переходів

Провідність діелектриків – складна функція багатьох параметрів:  $\sigma(\omega, T, E, p)$ . Провідність змінюється плавно, залежно від частоти, температури, електричного поля і тиску, і є оборотною. Тільки електричний пробій призводить до різкого і необоротного стрибка  $\sigma(E)$ . Але трапляються й інші, важливі для електронної техніки й фізики твердого тіла випадки (рис. 6.14), коли зі змінюванням зовнішніх умов та конфігурації або розмірів досліджуваних об'єктів (тонкі плівки, надтонкі дротики) спостерігається стрибкоподібна і досить відчутна, але **оборотна** зміна провідності.

Одна й та сама за хімічним складом речовина може стійко перебувати в двох різних станах: бути провідником електричного струму або ізолятором. У стані високої провідності електричний заряд може переноситись

як електронами (рис. 6.14, *a*, *б*), так і йонами (рис. 6.14, *в*). Із підвищенням температури провідність зазвичай зростає (рис. 6.14, *a*, *в*), але може й спадає (рис. 6.14, *б*). Стрибок провідності може спричинитися також змінами напруженості електричного поля (рис. 6.14, *з*), тиску (рис. 6.14, *д*) та геометричних розмірів досліджуваного об'єкта (рис. 6.14, *е*).

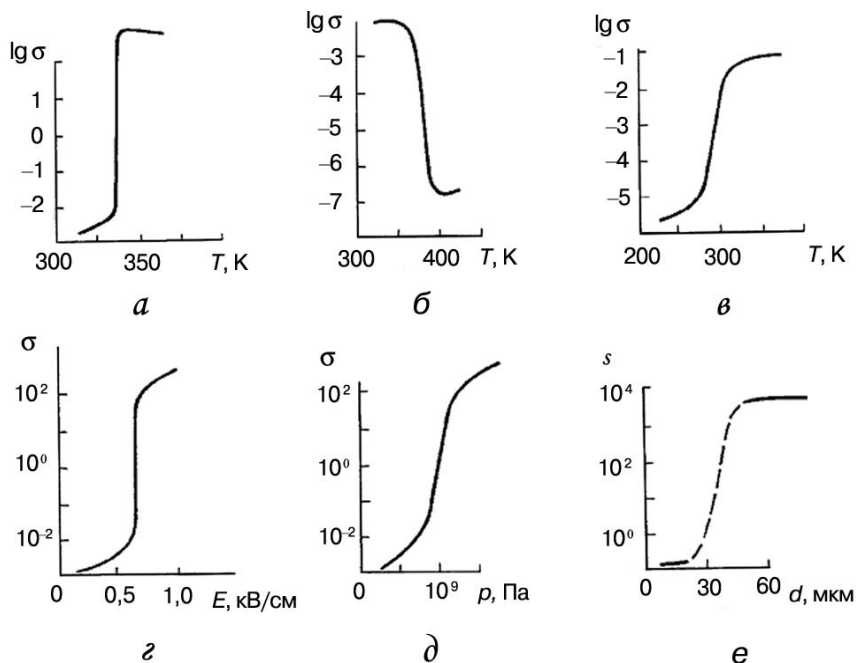


Рис. 6.14. Зміна провідності  $\sigma$  (См/м) залежно від температури (*a*, *б*, *в*), електричного поля (*з*), тиску (*д*) і товщини півки (*е*): *a*, *з*, *д* – двооксид ванадію; *б* – легований титанат барію, *в* – йодисте срібло; *е* – півка напівметалу вісмуту

Різкі стрибки провідності, зокрема скачки температурної залежності  $\sigma$ , не можна пояснити звичайними уявленнями про механізм перенесення заряду в діелектриках і напівпровідниках. Річ у тім, що електропровідність неметалевих речовин (напівпровідників та діелектриків) має активаційну природу: носії заряду генеруються в них термічним, радіаційним, оптичним й іншими способами. Тому можна було б очікувати, що провідність  $\sigma$  у міру збільшення збуджувального чинника має підвищуватися поступово, а не стрибком. Такі ж скачки спостерігаються під час експерименту і спричиняються, очевидно, ФП.

Якщо скачок провідності має електронну природу, то, ймовірно, його зумовлює фундаментальна зміна *електронного спектра* кристала. Характерний для діелектрика електронний спектр із «забороненою зоною» (тобто з *енергетичною щільністю* в розподілі електронних станів) перетворюється в спектр із *неперервним розподілом цих станів*, характерним для металевих речовин. Умовно такі переходи названо *фазовими переходами «діелектрик – метал»*.

Якщо під час переходу стрибком зростає іонна складова струму, то це явище зумовлено зазвичай «плавленням» однієї з підґраток кристала (здебільшого катіонної), і *фазовий перехід називають суперіонним*, тобто припускають, що твердий діелектрик переходить у стан електроліту (стан, електрично подібний до рідинного розплаву або розчину).

### **6.5.1. Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик – метал»**

Переходи цього типу принципово значущі для фізики твердого тіла, оскільки вони пов'язані з фундаментальною перебудовою електронного спектра кристала. Вивчення природи ФП із металевого в діелектричний стан становить не тільки науковий, але й технічний інтерес, оскільки різке змінювання електричних й оптичних властивостей кристалів в околі таких переходів набули застосування в пристроях електроніки й автоматики.

Можливість ФП *«діелектрик – метал»* теоретично передбачив Мотт, аналізуючи застосовність зонної теорії для опису електронних спектрів твердих тіл. У цій теорії використано одноелектронне наближення. Передбачається, що кожен електрон рухається в силовому полі іонів і всіх електронів (крім розглядуваного), а парні взаємодії не враховуються навіть для найближчих сусідніх електронів (ці взаємодії математично включено в середнє поле). В одноелектронному наближенні розв'язком рівняння Шредінґера в кристалі є функції Блоха, а власні значення енергії утворюють енергетичні смуги. Кількість рівнів у кожній смузі визначається кількістю атомів у ґратці, унаслідок чого утворюються квазінеперервні енергетичні зони, заповнення яких визначається принципом Паулі.

Класифікацію кристалів за їх електронним спектром було подано на рис. 1.5.

Кристали, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників. Напівметали і метали навпаки, характеризуються наявністю частково заповненої зони. Ці уявлення, розвинені на основі одноелектронної теорії, допускають деякі можливості перетворення металу в діелектрик.

Уявлення, розвинені на основі *одноелектронної теорії*, допускають деякі можливості перетворення діелектрика в метал:

1. Під час стискання кристала, у міру зменшення параметра кристалічної ґратки, для будь-яких речовин має відбуватися перекриття зон валентних електронів (перший розділ, рис. 1.3). Тому за досить високих тисків (яких поки що не отримано в лабораторних умовах) усі діелектрики мають перетворюватися в метали (див. рис. 1.5, б).

2. Під час розширення кристалів у міру збільшення відстані між атомами перекриття зон валентних електронів зменшується, оскільки метали з парною кількістю електронів у вузлі кристалічної ґратки мають за своїми властивостями спочатку наблизитися до напівметалів, а потім і до напівпровідників (рис. 1.5, в). Такі явища спостерігалися, наприклад, під час нагрівання металів Hg і Ca.

3. Будь-який метал, випаровуючись, перетворюється в діелектрик, бо атоми настільки віддаляються один від одного, що перекриття їхніх валентних оболонок стає неможливим.

Інших можливостей ФП металу в діелектрик з одноелектронної теорії не впливає. Тому подані на рис. 6.14 експериментальні характеристики за різкої зміни провідності різних речовин виходять за межі передбачень цієї поширеної теорії. Річ у тім, що наближення хвильових функцій Блоха згідно з одноелектронною зонною теорією ґрунтується на особливостях будови хвильових функцій  $s$ - і  $p$ -електронів, орбітали яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Приклади інших сполук (з  $f$ - і  $d$ -електронами), хвильові функції яких локалізовані поблизу відповідних ядер, ілюструє рис. 6.14, а, з, д, е. Перш ніж навести різні теоретичні інтерпретації ФП «діелектрик – метал», доцільно навести повніші дані, ніж подані на рис. 6.14, про зміну сукупності фізичних характеристик кристалів поблизу такого переходу.

Електричні характеристики полуторного оксиду ванадію ілюструє рис. 6.15. За низьких температур цей кристал є діелектриком, залежність  $\sigma(T)$  якого має звичайний для діелектриків активаційний характер. За критичної температури  $T_k = 150$  К кристал  $V_2O_3$  переходить у металеву фазу зі стрибком провідності приблизно на десять порядків, причому в околі фазового переходу спостерігається температурний гістерезис. Вище від  $T_k$  залежність  $\sigma(T)$  має вже металевий характер. Критична температура залежить від напруженості електричного поля (рис. 6.15, б), яке стабілізує металеву фазу, а також від тиску (рис. 6.15, з), який зменшує відстань між атомами, що полегшує ФП. У сильних електричних полях і за підвищених тисків діелектрична фаза в  $V_2O_3$  не реалізується. Цей оксид за своїм електронним спектром нагадує метал.



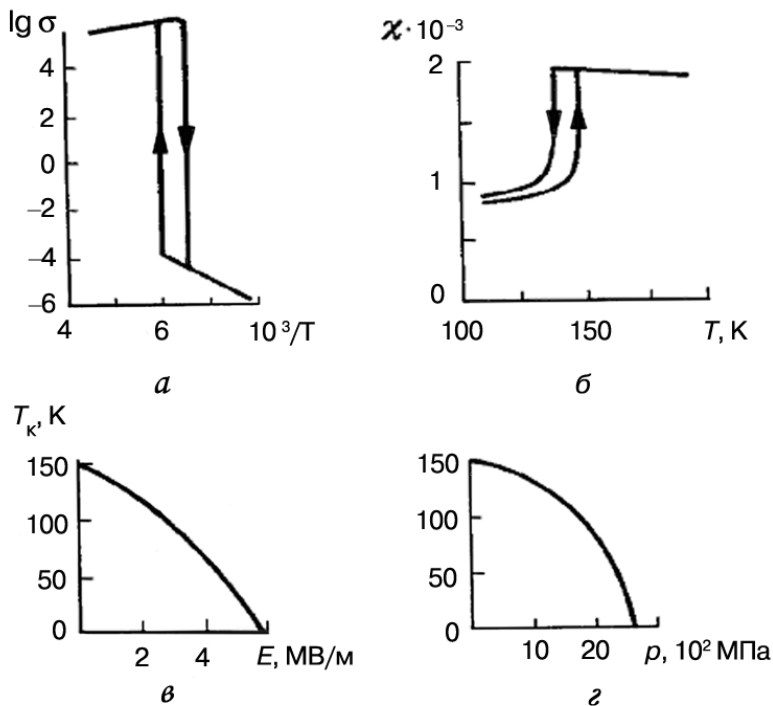


Рис. 6.15. Особливості ФП у  $V_2O_3$ : а – температурний стрибок провідності  $\sigma$  (См/м); б – температурна зміна магнітної сприйнятливості; в – фазова діаграма температура – напруженість поля; г – фазова діаграма температура – тиск

Важливо відзначити, що ФП, який розглядається у кристалі типу «діелектрик–метал», характеризується не тільки стрибком провідності поблизу  $T_c$ , але й зміною його магнітних властивостей (рис. 6.15, б). Діелектрична фаза є *антиферомагнітною*, а металева фаза – *парамагнітною*. Подібні ФП зі стрибком провідності та зміною магнітної упорядкованості спостерігаються також у багатьох оксидах перехідних металів: у  $Fe_2O_3$  зростання провідності в  $10^2$  разів виявляється за температури 120 К, у  $WO_3$  за температури 240 К відбувається стрибок провідності в  $10^4$  разів, у  $VO_2$  за температури 340 К – у  $10^6$  разів, а в  $EuO$  за температури 50 К – у  $10^{13}$  разів.

Загальної теорії ФП «діелектрик – метал» не розроблено: складність полягає не тільки у вирішенні «багатоелектронного» завдання, але й у великій різноманітності кристалічних структур та хімічних сполук, у

яких ці переходи відбуваються (крім оксидів перехідних металів, подібні за характером ФП виявлено в багатьох халькогенідах). Тому розглянемо тільки три основні теоретичні моделі, що пояснюють різні аспекти цього складного фізичного явища.

1. **Перехід Мотта** відбувається в кристалах з вираженою локалізацією електронних орбіталей. Просторова локалізація й утворення квазіупорядкованих станів характерні для *d*- і *f*-електронів, які властиві сполукам перехідних металів і рідкісноземельних елементів. Локалізація полягає в тому, що валентний електрон велику частку часу  $\tau$  перебуває поблизу свого йона. Тому через співвідношення невизначеності  $W_{\tau} \leq \hbar$  ширина відповідної зони електронного спектра  $W$  має бути вузькою порівняно із зонами *s*- і *p*-електронів, для яких величина  $\tau$  на кілька порядків менша.

У діелектричній фазі вузькі зони енергетичного спектра електронів ускладнюють перенесення заряду: переходові електронів від атома до атома перешкоджає кулонівське відштовхування локалізованих електронів. Енергія цього відштовхування в «діелектрику Мотта» відіграє роль забороненої зони – енергетичної щілини в електронному спектрі. Локалізовані електрони, не беручи участі в електропровідності, істотно підвищують поляризованість кристала і його діелектричну проникність.

Однак квазілокалізовані електронні стани не стійкі. У разі впливу на кристал зовнішніх полів чи невеликої зміни параметра кристалічної ґратки, спричиненої тиском або іншими чинниками, може виявитися, що перехід електронів у нелокалізований стан вигідний енергетично: кінетична енергія руху за зоною вивільнених електронів може зрівнятися з енергією кулонівського відштовхування, що перешкоджає цьому рухові. Нестійкість уможливило перехід, за якого ширина зони локалізованих станів стрибком зростає й енергетична щілина «закривається».

Локалізація електронів у «діелектрику Мотта» супроводжується магнітним (найчастіше – антиферомагнітним) упорядкуванням. Високотемпературна фаза, за якої локалізація зникає, відповідає парамагнітній фазі. За низької температури (в упорядкованій фазі), імовірно, що саме магнітне упорядкування сприяє утворенню специфічного спектра електронів моттівського діелектрика: виникла нижче від критичної температури  $T_k$  **антиферомагнітна надґратка** розщеплює низькотемпературну зону електронних станів на дві підзони – заповнену і порожню, що розділені енергетичною щілиною, яка перешкоджає електропровідності.

Передбачається, що саме до теоретичної моделі Мотта подібні ФП зі стрибком провідності й магнітним розупорядкуванням, які спостерігаються в оксидах ванадію і рідкісноземельних елементах.

2. Теоретична модель ФП «діелектрик–метал» має головним чином пояснити, чому газ вільних електронів за низьких температур конденсується в непровідний стан. Одна з простих моделей, що допускають таку конденсацію, – це *модель Вігнера*. У ній локалізовані в періодичну ґратку заряджені позитивно іони заміняються розподіленим по ґратці позитивним зарядом, який компенсує заряд електронного газу. Конденсація відповідає в цій моделі випадку *сильного зв'язку*, тобто випадку, коли потенціальна енергія електрично заряджених взаємодіючих частинок  $U$  більша за їх кінетичну енергію  $E$ :  $e^2/r > \hbar^2/mr^2$ , де  $r$  – відстань між електродами;  $e$  і  $m$  – заряд і маса частинок. Із цієї нерівності легко визначити, що  $r > \hbar^2/me^2 = a$ , де  $a$  – борівський радіус воднеподібної орбіти електронів. Отже, умові *конденсації електронного газу в непровідну ґратку* відповідає нерівність  $r > a$ , яка означає, що середня відстань між електронами «вігнерівського діелектрика» більша за радіус їх орбіти.

Це припущення еквівалентне перевазі кулонівської енергії над кінетичною енергією. Кінетична енергія електронного газу в разі підвищення температури зростає, що й призводить за деякої критичної температури до «плавлення» електронної підґратки й утворення газу вільних електронів з металевою провідністю. Модель Вігнера зазвичай використовують для пояснення металевої провідності в сильнолегованих напівпровідниках, а також значною мірою описує особливості ФП «діелектрик – метал» в оксидах зі змішаною валентністю (типу  $\text{VO}_3$ ).

3. Критичне зростання концентрації вільних носіїв заряду і температурний гістерезис у разі переходу з діелектричної фази в металеву можна пояснити *моделлю екситонного діелектрика*. Для кристала, як було показано Моттом, електронний спектр із невеликим перекриттям двох зон подібний до *напівметалу*, що сприяє локалізації електронно-діркових пар у вигляді екситонів (у напівметалах забороненої зони немає, але й зона провідності не перекривається, а тільки стикається з валентною зоною). Утворення екситонів у кристалічній ґратці підвищує діелектричну поляризованість (електронна складова якої пропорційна кубу відстані електрона від позитивного заряду). Зі зміною поляризованості в кристалі відповідно змінюється його фононний спектр, оскільки його діелектрична проникність зростає.

Взаємодія екситонів один з одним і кристалічною ґраткою призводить до того, що в *міру підвищення концентрації екситонів у кристалі полегшується процес їх утворення*, оскільки знижується енергія народження зв'язаної електронно-діркової пари. Умови для лавинного наростання екситонів можуть з'явитися навіть за невеликої зміни па-

раметра кристалічної ґратки за рахунок зовнішніх впливів (наприклад, електричного поля і тиску). Так, виникає *нестійкість* екситонного діелектрика, екситони якого вище від граничної концентрації розпадаються на вільні електрони й дірки, унаслідок чого кристалічний діелектрик перетворюється в добре провідний напівметал.

Взаємодія екситонів з фононами і підвищення діелектричної проникності в екситонному діелектрику знижує частоту оптичних фононів. Це еквівалентно утворенню зв'язаної екситонно-фононної моди, частота якої поблизу ФП знижується (м'яка мода), тобто виникає характерна для ФП динамічна нестійкість ґратки.

Таким чином, пояснення ФП в діелектрику зі скачком електронної провідності можуть бути різними. Різні експериментальні випадки таких переходів пояснюються з позицій різних (зокрема, й наведених вище) теоретичних моделей. Головним чинником, що поєднує ці моделі, – нестійкість електронного спектра діелектриків, для яких спостерігається скачок провідності. Важливо відзначити, що інколи під час ФП замість стрибка провідності виникають досить висока поляризованість і підвищена діелектрична проникність.

### **6.5.2. Діелектрики з нестійким електронним спектром**

Кристали з високою щільністю екситонних станів перспективні для одержання високотемпературних надпровідників. У відомих надпровідниках – металах і металевих сплавах – ФП у надпровідний стан теоретично обмежений температурами 25–30 К, оскільки притягання між електронами провідності, які утворюють куперовські пари, зумовлено взаємодією електронів із ґраткою, тобто електрон-фононним зв'язком. Проте теоретичні передумови свідчили про принципово іншу можливість притягання електронів – механізм екситонного обміну. Такий механізм дає змогу одержувати надпровідність навіть за температури 300 К. Натепер високотемпературна надпровідність досягла значення близько 140 К.

Поняття «екситон» щодо можливої надпровідності варто трактувати ширше. Це будь-які поляризаційні порушення в електронній підсистемі кристала, зокрема різні коливальні моди об'ємного або поверхневого типу. Оскільки класичними надпровідниками є метали, а екситони можуть поширюватися тільки в діелектриках, то екситонний надпровідник має бути *одночасно і металом, і діелектриком*, тобто системою «кристал у кристалі». При цьому металева підсистема такого складного кристала забезпечує вільний рух електронів, а діелектрична підсистема являє собою середовище для поширення екситонів, які зв'язують електронні пари.

Для здійснення екситонного механізму надпровідності теоретично запропоновано дві основні системи.

1. **Одновимірна система** (1D, модель Літгла), що являє собою, наприклад, довгу добре провідну молекулу з бічними радикалами, які легко поляризуються й можуть забезпечити притягання електронів провідності за допомогою екситонних збуджень. Наявність екситонних збуджень уможливорює появу високотемпературної надпровідності, оскільки вони компенсують кулонівське відштовхування електронів.

2. **Двовимірна система** (2D, «сандвіч», модель Гінзбурга), що складається з «металевої» плівки, оточеної з обох боків діелектричними шарами, по яких відбувається екситонний обмін, що сприяє утворенню куперівських пар електронів і високотемпературної надпровідності металевої плівки.

Експериментальна перевірка обох моделей була успішною, хоча високотемпературну надпровідність отримано в більш складних системах. Однак у деяких випадках за високої температури (50–150 К) спостерігалася парупровідність (рис. 6.16, *a*), за якої провідність  $\sigma(T)$  у температурний пік значно перевищувала провідність металів типу міді або срібла. Можливо, що цю величезну провідність зумовили флуктуації надпровідного стану. Особливо важливо відзначити, що в тих кристалах, у яких вище від  $T_K$  (вище від температури переходу) спостерігається парупровідність, нижче від  $T_K$  – аномально висока діелектрична проникність (рис. 6.16, *a*, крива 3), яка мало змінюється з підвищенням температури.

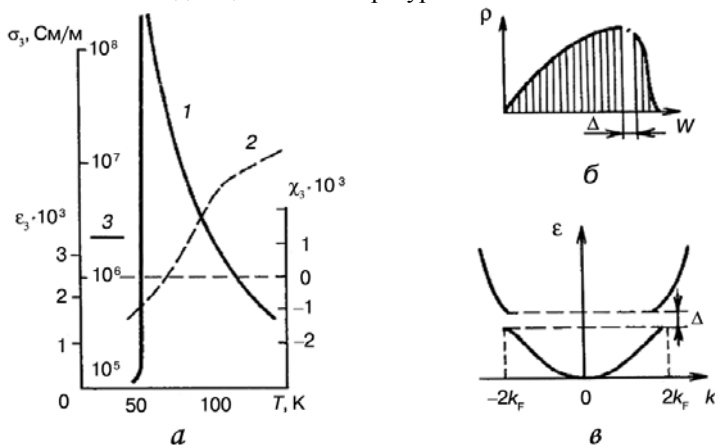


Рис. 6.16. Особливості ФП кристалів TTF – TCNQ: *a* – температурні залежності провідності  $\sigma_3$  (1), магнітної сприйнятливості  $\chi_3$  (2) і діелектричної проникності  $\epsilon_3$  (3); *б* – ФП енергетичної щільності  $\Delta$  у розподілі щільності станів електронів  $\rho$ ; *в* – енергетична щілина в електронному спектрі квазіодновимірного кристала

Електричні властивості  $1D$  і  $2D$  систем виявилися надзвичайно цікавими не тільки для теорії ФП, але й для нових застосувань в електроніці. У процесі останніх досліджень визначено декілька класів квазі-одновимірних і квазідвовимірних кристалів з різкою анізотропією  $\epsilon$  і  $\sigma$  та з різними структурними ФП, зумовленими нестійкістю електронного спектра й електрон-фононою взаємодією.

Розглянемо спочатку квазіодновимірну (розмірністю  $1D$ ) металеву ґратку. Розрахунки показують, що умови одновимірності й «металевий» характер провідності за низьких температур несумісні: одновимірна система атомів металів будь-якої валентності в основному стані ( $T = 0$ ) має набувати властивостей діелектрика. Реальні квазіодновимірні електропровідні системи зі зниженням температури також здебільшого перетворюються в діелектрики.

Температурну залежність провідності для одного з найбільше вивчених одновимірних провідників – електропровідного полімеру TTF–TCNQ – показано на рис. 6.16. Плоска молекула-іон (TCNQ)<sup>-</sup> має сильні акцепторні властивості й може утворювати солі з полегшеним електронним перенесенням заряду. Серед багатьох таких солей зі квазіодновимірною структурою слід відзначити добре провідну за температури 300 К сполуку TCNQ<sup>-</sup> з TTF<sup>+</sup>, що відіграє роль катіона. Натепер досліджено багато кристалів-полімерів цього типу, які утворюють цілий клас квазіодновимірних металів, більшість з яких переходить за низьких температур у діелектричну фазу. Такі ж переходи спостерігалися і в іншому класі квазіодновимірних кристалів – ціанових комплексах платини (кристали КСР).

Голчасті кристали типу TTF–TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. За високих температур (з боку металеві фаз) провідність TTF–TCNQ уздовж ( $\sigma_3$ ) і впоперек ( $\sigma_1$ ) голчастого кристала розрізняється приблизно в 500 разів, а в точці ФП відношення  $\sigma_3/\sigma_1$  досягає  $10^5$ .

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність TTF–TCNQ мала, але стає різко анізотропною діелектрична проникність. У діапазоні НВЧ (за частоти 100 ГГц) за температури  $T = 4,2$  К, коли низькочастотні релаксаційні процеси вже не можуть робити діелектричного внеску, у TTF–TCNQ  $\epsilon_3 = 3200$ , а  $\epsilon_1 = 6$ . За низьких температур надзвичайно високе значення  $\epsilon_3$  у TTF–TCNQ нагадує властивості параелектриків типу зміщення. Відзначимо, що в титанаті стронцію або танталаті калію спостерігається велике значення  $\epsilon$  ( $10^3$ – $10^4$ ), що не має НВЧ-дисперсії, оскільки  $\epsilon$  зумовлено «м'яким фононом», тобто динамічною нестійкістю кристалічної ґратки. Однак у випадку TTF–TCNQ причина великого значення  $\epsilon \sim 10^3$  полягає в особливостях *електронного спектра*.

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала й у всьому інтервалі температури залишається діамагнітною (рис. 6.16, *a*), що істотно відрізняється від розглянутих вище 3*D*-розмірних кристалів типу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, у яких також відбувається ФП «метал – діелектрик», але з антиферомагнітним упорядкуванням низькотемпературної фази. Отже, у цьому разі перехід не може бути переходом моттівського типу, оскільки низькотемпературна фаза відповідає діелектрику з повністю заповненою валентною зоною.

Фононний спектр квазіодновимірних кристалів, як впливає з експериментальних даних про розсіювання нейтронів, характеризується «провалом» у дисперсійній залежності  $\omega(k)$  за визначеного значення квазіімпульсу фононів  $p = \hbar k$ . Цю *аномалію Кона* спричиняє електрон-фононна взаємодія і спостерігається під час квазіімпульсу фононів, що дорівнює подвоєному ферміївському квазіімпульсові електронів ( $k = 2k_F$ ). В одновимірних металах поверхня Фермі складається з двох площин:  $+2k_F$  та  $-2k_F$ . Процеси розсіювання електронів зі збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами і супроводжуються зміною імпульсу на  $2\hbar k_F$ . Саме за цього значення імпульсу максимально виявляється електрон-фононний зв'язок.

У кристалах TTF–TCNQ, так само, як і в інших квазіодновимірних кристалах – КСР, аномалія Кона («провал» у залежності  $\omega(k)$ ) у міру зниження температури й наближення до ФП стає гігантською. Ця аномалія в кінцевому підсумку приводить до помноження елементарної комірки під час ФП із відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з відщеплених гілок виявляється «м'якою», і саме вона зумовлює зв'язок фононного спектра з хвилями зарядової щільності, що й приводить до високого  $\epsilon_3$  нижче від температури ФП (рис. 6.17).

У міру наближення до ФП із боку металеві фази на акустичній гілці одновимірного металу поступово виявляється конівська аномалія (рис. 6.17, *a*). Для спрощення моделі аномалію Кона тут показано за хвильового вектора, що дорівнює  $k = \pi/2a$ , але насправді такий збіг може бути тільки випадковим, і в дійсності не спостерігається. Проміжний випадок розщеплення гілок показано на рис. 6.17, *б*: з акустичної гілки, що занулюється, створюються три оптичні й одна нова акустична. Із рис. 6.17, *в* видно, що після ФП елементарна комірка збільшилася в чотири рази, а деякі з відщеплених оптичних гілок ( $O_1$  і  $O_2$ ) є м'якими.

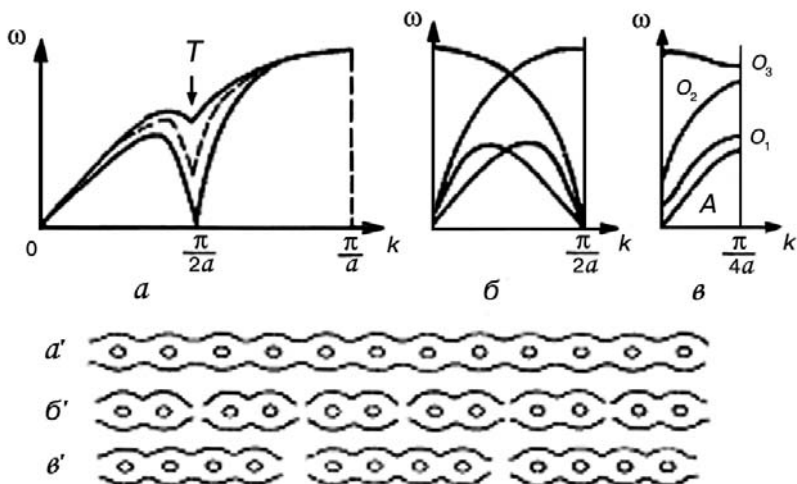


Рис. 6.17. Зміни у фононному спектрі: *a* – залежний від температури «провал» (аномалія Кона); *б* – перетворення в нуль частоти моди за хвильового вектора, що дорівнює  $k = \pi/2a$ ; *в* – три оптичні моди в новій фазі з меншою учетверо зоною Бріллюена, з них дві «м'які» моди ( $O_1$  і  $O_2$ ), та модульована структура в одновимірному кристалі ( $a'$ ,  $b'$ ,  $v'$ ), що зумовлює зв'язані електрон-фононні моди в одновимірному кристалі

У вихідній комірниці одновимірного металу (рис. 6.17, *a*) всі вузли «нейтральні» й електронна щільність розподілена рівномірно. Нижче від ФП атоми зміщуються: у подвоєній комірниці вони групувалися б по два (рис. 6.17, *б*), в розглянутому ж випадку – по чотири (рис. 6.17, *в*, що відповідає рис. 6.17, *б*). Це й зумовлює перерозподіл електронної щільності: в ділянці «згущень» атомів ця щільність підвищується і виникає негативний ефективний заряд, а в ділянці «розріджень» – позитивний. Створюється **хвиля електронної щільності**, довжина якої у цьому (ідеалізованому) разі виявляється співмірною з параметром кристалічної ґратки (відрізняється точно в чотири рази). Однак у загальному випадку, який реалізується у всіх відомих експериментах, конівська аномалія виникає не при  $k = \pi/2a$ , а в довільній точці зони Бріллюена, і структура виявляється модульованою (неспівмірною параметрові вихідної ґратки).

Аномалії Кона у фононному спектрі характерні і для квазіодновимірних надпровідних металів та сплавів, у яких електрон-фононна взаємодія також є основною причиною ФП. Однак у розглянутому випадку нестійкість типу аномалії Кона приводить не до надпровідності, а



до появи *діелектричної* фази з надвисокою проникністю. Ця діелектрична (низькотемпературна) фаза «квазіодновимірного металу» має деякі властивості, аналогічні надпровідникам: у такому діелектрику утворюється щілина в енергетичному спектрі електронів (див. рис. 6.16, б), але парна взаємодія електронів і дірок виникає з різних зон, у той час, як куперовська взаємодія в надпровідниках – між електронами однієї зони.

Квазіодновимірні системи з радикалів з металевим характером провідності належать до діелектриків з нетривким електронним спектром, котрі за підвищених температур перетворюються в метали. Провідність, що спостерігається за НВЧ частот, свідчить про їх подібність до надпровідників, а конівська аномалія – про електронну природу переходу.

Теорію одновимірних провідних систем було розроблено задовго до їх експериментальної реалізації. Уперше Пайерлс показав, що структура одновимірного металу зі зниженням температури має змінитися так, щоб він перетворився в діелектрик. Кристалічна ґратка внаслідок цього перебудовується. Викликані електрон-фононою взаємодією зміни в параметрах ґратки розщеплюють частково заповнену зону одновимірного металу (див. рис. 1.5, а) на цілком заповнену зону й порожні підзони, що відповідає діелектрикові. У теорії Пайерлса не враховувалася кулонівська взаємодія електронів. Однак з теорії Мотта впливає, що така взаємодія тільки сприяє низькотемпературній нестійкості металевої фази. Дефекти кристалічної ґратки також сприяють виникненню діелектричної фази з металевої фази.

В електронному спектрі пайерлсівського діелектрика утворюється енергетична щілина  $\Delta$  (див. рис. 6.16, б), що зі зниженням температури збільшується, наближуючись до максимуму за температури  $T = 0$  К. Така залежність  $\Delta(T)$  ще більше розширює аналогію між ФП метал – діелектрик і метал – надпровідник. Крім того, явище «парапровідності» (крива 1 на рис. 6.16, а) можна трактувати як флуктуації надпровідної фази, які відбуваються на межі переходу квазіодновимірного металу у високополяризований діелектрик. Цей перехід виявляється *неспівмірним*, оскільки величина  $2k_F$  не кратна  $\pi/a$  ( $a$  – параметр ґратки в електропровідній «металевій» фазі). Хвилі зарядової щільності в модульованій структурі утвореного діелектрика зумовлюють великий малоінерційний високочастотний внесок у величину діелектричної проникності.

На властивості одновимірної (1D) структури в околі ФП сильно впливають флуктуації. Теоретично для порушення далекого впорядкування в такій структурі достатньо, щоб розрив упорядкування стався тільки в одній точці. Але в реальних *квазіодновимірних* структурах (вони тонкі, голчасті, але все-таки макроскопічні за товщиною кристали) ситуа-

ція змінюється, і стійкість системи до флуктуацій істотно підвищується через взаємодію між сусідніми «нитками» такої структури. Ступінь «тривимірності» якісно оцінюється анізотропією  $\epsilon$  або  $\sigma$  цих кристалів. Тривимірні взаємодії не тільки «гасять» флуктуації, але й можуть стримувати пайерлсівський перехід. Таке стримування в деяких квазіодновимірних структурах, певно, й уможливує появу надпровідності: наприклад, полімер  $(\text{SN})_x$  – квазіодновимірний надпровідник, діелектрична фаза в якому не виникає імовірно тому, що цей надпровідник має дуже малу температуру надпровідного переходу:  $T = 0,3 \text{ K}$ .

Вплив флуктуацій на ФП метал–діелектрик мінімальний у звичайних тривимірних 3D-структурах, для порушення упорядкованості яких мають відбуватися розриви на цілій поверхні в кристалі. 2D-структури щодо стійкості до флуктуацій є проміжними, оскільки для порушення упорядкованості в них потрібний флуктуаційний «розрив» періодичності *на лінії* (а не в точці, як для 1D-структур). Тому в квазідвовимірних структурах імовірність одержання надпровідного стану вища (а ймовірність появи високополяризованого діелектрика нижча), ніж у разі квазіодновимірних систем.

Двовимірні (2M) структури метал–діелектрик натепер також реалізовані, причому не тільки на макроскопічному рівні (у вигляді плівок металу і плівок діелектрика, що чергуються), але й на мікроскопічному – створюють атомні шари. Останні становлять найбільший інтерес як системи з електрон-фононою нестійкістю, яка спричиняє ФП. Саме в 2D-структурах виявлено високотемпературну надпровідність (що відкриває великі можливості для технічних застосувань у криогенній електроніці), але їхні діелектричні властивості досліджено недостатньо.

Електрон-фононна нестійкість у двовимірних системах, як і в одновимірних, підвищена, унаслідок чого в них відбуваються ФП, аналогічні пайерлсівському. Але якщо в 1D-структурах найбільш типові переходи метал – напівметал – діелектрик, то в 2D-структурах – метал – напівметал. Механізм цих переходів також зумовлений електрон-фононою взаємодією.

### **6.5.3. Діелектрики з надпровідним фазовим переходом**

Особливість електронного спектра напівметалів уможливує, крім електронно-діркового спарювання в них (утворення діелектричної щільності, забороненої зони, тобто діелектризації), й електрон-електронне спарювання (утворення куперовських пар і виникнення надпровідності). Для цього треба, щоб притягання електронів, зумовлене їх фононним обміном, перевищувало кулонівське відштовхування.

Не тільки в металах, але й у кристалах з енергетичною щільною в електронному спектрі (напівпровідниках і діелектриках) провідність за низьких температур замість плавного зниження до нуля може іноді через велику концентрацію носіїв заряду перетворюватись стрибком у нескінченну величину. Енергетичний зв'язок куперовської пари електронів здійснюється електрон-фононою взаємодією, унаслідок чого нижче від ФП електрони цієї пари не розсіюються на коливаннях ґратки, що й зумовлює надпровідність. Утворенню куперовських пар сприяє висока діелектрична проникність, яка різко зменшує кулонівське відштовхування електронів. Високе значення  $\epsilon$  за гелієвих температур мають деякі параелектрики й сегнетоелектрики. Дійсно, надпровідні ФП у діелектриках за досить низьких температур були спочатку виявлені в легovanому титанаті стронцію ( $\epsilon \approx 40\,000$  за температури  $T \leq 4$  К) і в зькощілинних сегнетонапівпровідниках (SnTe,  $\epsilon \approx 2000$ ). Хоча температура **надпровідних** переходів у цих діелектриках і напівпровідниках не перевищувала 0,3 К, сама можливість мати в них надпровідність принципово значуща. Цю можливість було використано для одержання високотемпературної надпровідності в змішаних оксидах зі структурою перовскиту (типовою структурою для сегнетоелектриків).

Спочатку були виявлені складні оксиди – вольфрамати типу  $A_xWO_3$  (де А – іони лужного металу) із ФП у надпровідний стан уже за вищої температури (до 7 К). Потім виявилось, що в інших складних оксидах надпровідний перехід відбувається навіть за температури  $T = 13$  К, наприклад, у сполуці  $LiTi_{2-x}O_4$  і в сегнетоелектрику  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Останній твердий розчин становить інтерес не тільки тому, що надпровідність виникає в речовині з малою щільністю носіїв заряду та за відносно високої температури. Як і більшість керамічних матеріалів,  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  має хімічну і термічну стабільність, кераміка може бути отримана за стандартною технологією (зокрема й у вигляді тонких плівок). Плівки цього оксидного сегнетоелектрика-надпровідника вважалися перспективними для застосування в різних пристроях кріогенної (гелієвої) електроніки.

Нарешті удалося істотно підвищити температуру надпровідних ФП у керамічних оксидних сполуках (спочатку до 40 К у керамічних твердих розчинах  $La_xBa_{1-x}CuO_4$ ), а потім одержати надпровідність, вищу від азотної температури (рідкий азот кипить за температури  $T = 77$  К). Механізм цієї надпровідності, можливо, біполяронний: полярони зв'язані в куперовські пари подібно електронам у металевих надпровідниках. Відкриття високотемпературної надпровідності наприкінці 1986 р. у полікристалічних оксидних сполуках (наприклад у  $Y_xSr_{1-x}CuO_4$

або  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  за температури  $T_k \approx 100$  К) дало підставу для нової елементної бази електронної техніки. Завдяки відкриттю високотемпературної надпровідності можуть бути сконструйовані швидкодіючі пристрої пам'яті ЕОМ, НВЧ перетворювачі й генератори, перебудовані електронні пристрої і т. ін. Теоретично не виключена можливість розроблення надпровідних матеріалів з робочою температурою вищою за 300 К (наявна експериментальна інформація суперечлива).

#### **6.5.4. Фазові переходи зі стрибком іонної провідності**

В іонних кристалічних діелектриках можуть відбуватися ФП з різкою зміною *йонної* складової електричного струму (рис. 6.18). Як і в разі стрибка електронної провідності, провідність  $\sigma(T)$  може збільшуватись на декілька порядків. Зазвичай іонними провідниками є рідинні електроліти – розплави або розчини солей, кислот або лугів, проходження електричного струму в яких зумовлюють іони (позитивні або негативні, відповідно катіони або аніони). Провідність електролітів ( $\sigma = 10^{-3} - 10^3$  см/м) істотно менша від провідності електротехнічних металів, але досить велика для технічного використання електролітів як провідників (головним чином, як хімічних джерел струму). Під час проходження постійного струму хімічний склад електролітів змінюється внаслідок електролізу.

Іонна провідність твердих іонних сполук (кристалів, полікристалів, стекол або кераміки) зазвичай дуже невелика (за температури 300 К провідність  $\sigma = 10^{-12} - 10^{-8}$  см/м) унаслідок тривкого зв'язку іонів у кристалічній ґратці. Виняток становлять тверді електроліти, які іноді називають також *суперіонними провідниками*. Деякі іони таких електролітів завдяки особливостям кристалічної структури (наявності розупорядкування ґратки, структурних міжкаркасних каналів і т. ін.) можуть займати кілька еквівалентних положень і тому легко мігрують у разі прикладання до провідника електричного поля. Наприклад, у  $\beta$ -глиноземі ( $\text{NaO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ , якщо  $n$  становить 5–11) катіони легко переміщуються між блоками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а в змішаному кристалі  $\text{Ca}_2\text{-YF}_3$  можуть легко мігрувати аніони фтору. Тверді електроліти широко застосовують у сучасних джерелах струму підвищеної надійності й енергоємності.

Особливий випадок становить ФП кристала зі стану звичайного іонного провідника малої провідності ( $10^{-10}$  см/м) у суперіонний стан великої провідності  $1 - 10^2$  см/м (рис. 6.18). Підвищена іонна електропровідність у суперіонних провідниках спостерігається за температур, значно менших від

температури плавлення. Після плавлення цих кристалів їх іонна провідність іноді навіть дещо зменшується порівняно із суперіонною твердою фазою.

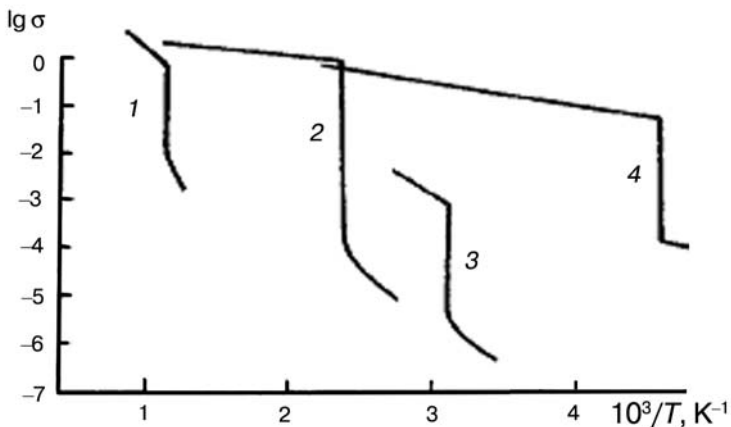


Рис. 6.18. Стрибки температурної залежності провідності  $\sigma$  (См/см) під час суперіонних переходів різних кристалів: 1 –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; 2 – Ag; 3 –  $\text{Ag}_2\text{Hg}_4$ ; 4 –  $\text{Rb}_4\text{Ag}_5$

Із мікроскопічного погляду ФП у суперіонний стан розглядають як «плавлення» однієї з підґраток кристала (*часткове плавлення*). Тобто вище від температури ФП суперіонний провідник складається немов з двох підґраток. Одна з них являє собою *тверду регулярну структуру* іонів (найчастіше, аніонів), друга – сильно *розупорядкована*, складається з мобільних іонів (зазвичай – катіонів) і має велику кількість *вакансій*. Передбачається, що головну роль у створенні суперіонної провідності відіграють іони в міжвузловинах (дефекти Френкеля). Висока рухливість катіонів у суперіонній фазі пояснюється кооперативною взаємодією дефектів Френкеля: чим більше їх виникає, тим легше катіони переходять з вузлів у міжвузловини. За деякої температури настає *лавиноподібне наростання структурних дефектів*, і провідність різко підвищується (відповідні стрибки  $\sigma(T)$  показано на рис. 6.18).

Заселеність міжвузловин катіонами може критично підвищуватися також через *перебудову кристалічної структури* поблизу ФП. При цьому основна ґратка змінюється таким чином, що катіони буквально «витісняються» у міжвузловини і тим самим підвищують електропровідність. Різке *підвищення рухливості катіонів* вище від температури ФП спричиняється зниженням потенціальних бар'єрів між енергетично еквівалентними незайнятими міжвузловинами.

Залежно від структурних особливостей суперіонного провідника його провідність може бути не тільки ізотропною, але й анізотропною. Анізотропна провідність – висока іонна провідність – виявляється в якому-небудь одному з напрямів кристала, уздовж якого потенціальні бар'єри істотно знижені (до 0,1eВ). *Одновимірна* суперіонна провідність виникає під час ФП, наприклад у кристалах  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{LiAlSiO}_4$  та ін. Суперіонна провідність кристалів  $\text{AgI}$ ,  $\text{Rb}_4\text{AgI}_5$  та інших майже не залежить від напрямку (як і очікувано для кристалів кубічної симетрії).

Натепер досліджено багато кристалів із *суперпровідністю* іонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ . Окремим, але особливим випадком такої провідності, є **протонна провідність**. Позбавлений електронної оболонки іон  $\text{H}^+$  має, порівняно з іншими катіонами, не тільки меншу масу, але й малий перетин розсіювання під час зіткнень. Це зумовлює незвичайно високу рухливість протонів, які визначають електропровідність багатьох кристалів, що утримують водень (лід, сегнетоелектрики з ФП упорядкування – розупорядкування, полімери й ін.).

Висока провідність твердих електролітів, а також стрибок провідності поблизу ФП у суперіонний стан використовують у пристроях автоматики і приладобудування. Тверді електроліти застосовують як компоненти надмініатюрних елементів електроживлення високої енергоємності. На основі твердих електролітів удалося також створити мініатюрні електричні конденсатори. Багато властивостей суперіонної провідності, наприклад перенесення речовини (зазвичай перенесення срібного електрода через кристал), дозволяють використовувати суперіонні кристали в елементах електроавтоматики (наприклад, вимірювачі або обмежувачі кількості електрики). Стрибок іонної провідності поблизу суперіонного ФП можна використовувати для контролю температури.

#### **6.5.5. Позисторний ефект у сегнетонапівпровідниках**

Заборонена зона більшості сегнетоелектриків (енергетична щільна в спектрі електронних станів) велика, тому їх швидше вважають діелектриками, ніж напівпровідниками. Зазвичай аномалія в температурній залежності провідності сегнетоелектриків поблизу ФП невелика і несуттєво змінює загальний характер активаційного підвищення  $\sigma(T)$ . Однак іноді поблизу точки Кюрі відзначається **різкий спад провідності** (у  $10^2$ – $10^6$  разів), тобто багаторазове підвищення питомого опору  $\rho = \sigma^{-1}$  (див. рис. 6.14, б), у той час, як провідність суперіонних діелектриків і поблизу ФП типу «метал–метал–діелектрик–метал» з підвищенням температури різко зростає.

Незвичайну зміну провідності сегнетонапівпровідників у разі переходу з полярної в неполярну (параелектричну) фазу називають **позисторним ефектом** (*positive resistor*), на відміну від термісторів, де провідність з підвищенням температури зростає.

Позисторний ефект спостерігається в легованих оксидних напівпровідниках типу титанату барію. У разі введення у  $\text{BaTiO}_3$  домішкових іонів змінної валентності або рідкісноземельних елементів (наприклад,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) виникають донорні й акцепторні рівні, через що провідність таких діелектриків підвищується в мільярди разів (до  $\sigma \approx 10^{-2}$  См/см), що відповідає типовим напівпровідникам. Але така **висока провідність спостерігається лише в полярній фазі** за температур, нижчих за точку Кюрі. Біля переходу в неполярну (параелектричну) фазу величина  $\sigma$  різко зменшується, тобто електричний опір зростає (рис. 6.19). Лише за подальшого нагрівання до температури, значно вищої від точки Кюрі, можна знову спостерігати типове для діелектриків і напівпровідників активаційне зростання  $\sigma(T)$ .

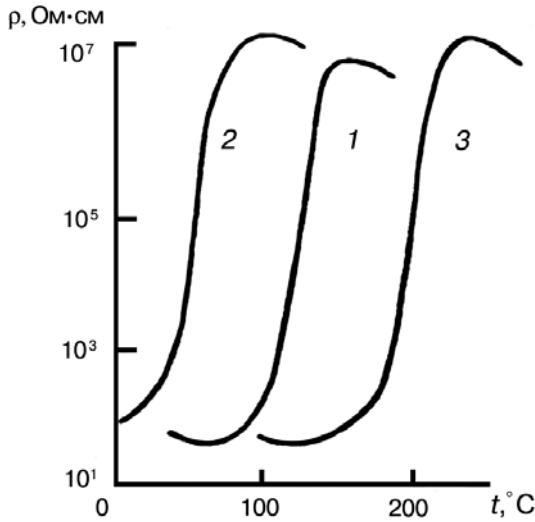


Рис. 6.19. Критичні зміни питомого об'ємного опору позисторних керамічних матеріалів, легованих неодимом і марганцем сегнетоелектричних твердих розчинів: 1 –  $\text{BaTiO}_3$ ; 2 –  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ ; 3 –  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$

Підвищена провідність у полярній фазі сегнетонапівпровідників

типу титанату барію пояснюється *активаційним впливом спонтанного електричного поля*. На межах доменів і зерен кераміки діють градієнти електричної напруги, які підвищують концентрацію вільних носіїв заряду і провідність. Вище від точки Кюрі, коли зникає спонтанна поляризованість, внутрішні електричні поля зникають, й провідність знижується. Точка Кюрі титанату барію в його твердих розчинах  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  може підвищуватися до 800 К, а в його твердих розчинах  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  – знижуватися до 50 К. Отже, сегнетонапівпровідники з позисторним ефектом (негативним скачком провідності під час нагрівання) можна виготовляти зі скачком  $\sigma(T)$ , що відбувається в широкому інтервалі температур – залежно від технічної потреби в таких елементах електротехніки.

Практичне застосування позисторів – керамічних елементів з низьким «холодним» опором і високим «гарячим» опором – досить широке. Їх використовують у системах теплового контролю, вимірної техніці, пристроях запобігання тепловим і токовим перевантаженням, у пускових системах двигунів та інших пристроях, а також для авторегулювання систем керування.



## 7. П'єзоелектричний ефект та електрострикція

### 7.1. Основні визначення

В електричному полі в діелектриках виникають різні електромеханічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають напруження. Фізична причина електромеханічних ефектів полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля, тобто *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності електрично індукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика. У діелектриках центросиметричної структури знак виниклої в електричному полі деформації (стискання або розтягування) не залежить від електричної полярності. Цей ефект, названий *електрострикцією*, характерний для всіх діелектриків без винятку. Для більшості діелектриків *ефект електрострикції досить малий*; зазвичай у напрямі прикладеного поля відбувається механічне розтягування.

У діелектриках нецентросиметричної структури спостерігається більш виражений електромеханічний ефект – *п'єзоелектричний*. Можна припустити, що причина цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанним зміщенням. У разі п'єзо ефекту зі змінюванням полярності прикладеного ззовні електричного поля знак індукованої ним механічної деформації змінюється на протилежний. Крім того, такий електромеханічний ефект *обернений*: у тих діелектриках, у яких він виявляється, механічне напруження спричиняє електричну поляризацію.

Отже, п'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – у механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який через це й одержав назву «прямий» п'єзо ефект.

*Прямий п'єзоелектричний ефект* полягає в тому, що під дією механічного напруження  $X$  або викликаним механічним напруженням пружної деформації  $x$ , у деяких діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. 7.1, а, б, в).

Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то поляризація виявляється у вигляді механічно індукованих електричних зарядів на поверхні деформованого п'єзоелектрика. Густина цих зарядів

визначає модуль механічно індукованої поляризованості  $P$ , а напрям вектора поляризованості вибирається від « $\rightarrow$ » до « $\leftarrow$ », як показано на рис. 7.1, б, в.

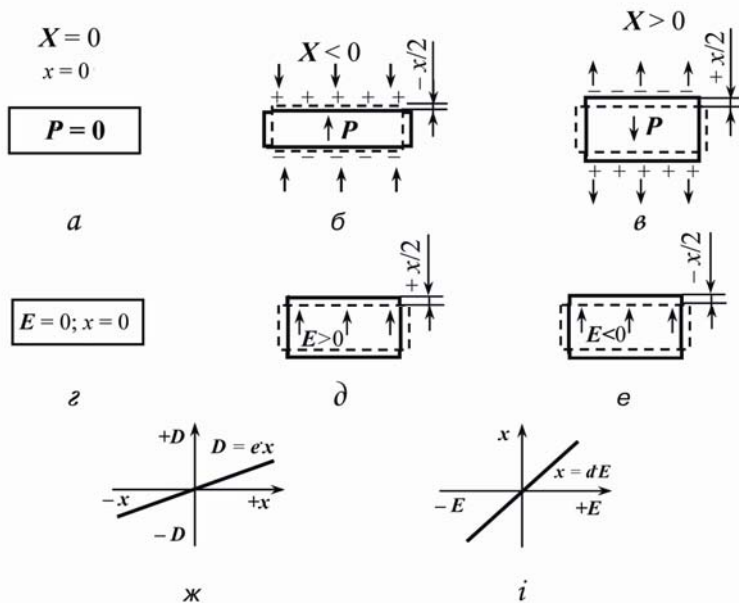


Рис. 7.1. Пояснення прямого (б, в, ж) та оберненого (д, е, і) п'єзоелектричних ефектів

Якщо немає механічних впливів ( $X=0$ ,  $x=0$ ), то й не виникає вільних зарядів на поверхні п'єзоелектрика, і тому він неполяризований (рис. 7.1, а). Поляризованим п'єзоелектрик стає в результаті його «позитивної» деформації розтягування ( $x > 0$ ) або «негативної» деформації стиснення ( $x < 0$ ). Зміна знака механічного впливу, наприклад, коли стиснення (рис. 7.1, б) змінюється розтягуванням (рис. 7.1, в), зумовлює зміну знака електричної поляризованості  $P$ . У разі прямого п'єзоелекту величина поляризованості прямо пропорційна величині деформації:  $P = ex$  (рис. 7.1, ж). Отже, п'єзоелект ефект являє собою *лінійний* (непарний) електромеханічний ефект.

**Обернений п'єзоелектричний ефект** виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. 7.1, д, е). Знак електрично індукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу. Величина деформації кристала *лінійно* змінюється зі зміною величини поля:  $x = dE$  (рис. 7.1, і). Ця ознака п'єзоелекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки вона відрізняє обернений п'єзоелект ефект від *електрострикції*, за якої деформація діелектрика, зумовлена електричним полем, перебуває в квадра-

тичній (*парній*) залежності від величини цього поля:  $x = RE^2$ . Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака  $E$ .

**Електрострикція** відрізняється від п'єзоєфекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект винятково електромеханічний, але не «механоелектричний». У випадку прямого п'єзоєфекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність в його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Тому електрострикція не має оберненого ефекту. Якщо для вияву п'єзоєфекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то електрострикція не обмежується симетрією і виявляється в будь-яких діелектриках.

Однак часто ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не тільки в технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострикції рідко перевищує  $10^{-7}$ ).

Останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають «гігантську» електрострикцію. Їх відносна деформація в них у зовнішньому електричному полі досягає  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ , тобто приблизно така сама, як і в кращих п'єзоелектриках. Такі електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Таким чином, п'єзоелектрика та електрострикція являють собою близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. *Механічний* вплив на діелектрики зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких з них – у п'єзоелектриках (*прямий п'єзоєфект*). Навпаки, *електричний* вплив у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію*, але, зазвичай, вона мала. У спеціальних випадках (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції, виникає *обернений п'єзоєфект*. Зазвичай обернений п'єзоєфект за своєю величиною набагато перевершує електрострикцію, тому її можна не враховувати.

Отже, п'єзоєфект має особливі електромеханічні властивості *деяких* діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрями). П'єзоєфект спостерігається (і його часто застосовують) також і в **текстурах** – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами».

У фізиці твердого тіла і механічні, і електричні властивості діелектриків вивчають здебільшого як незалежні. Однак електричні та механічні властивості п'єзоелектриків завдяки їх особливій будові, взаємно обумов-

лені. Тому перш ніж розглядати *взаємні* (електромеханічні) властивості варто зупинитися на *механічних та електричних* властивостях твердих тіл.

**Механічні властивості** відображають внутрішні зв'язки між молекулами, атомами або іонами речовини. Це пружність, механічна міцність, жорсткість, в'язкість та ін. Більшість з цих властивостей самі по собі є важливими технічними параметрами п'єзоелектриків. Далі будемо розглядати тільки **пружні** властивості, які безпосередньо стосуються п'єзо ефекту.

**Електричні властивості** речовини обумовлені особливостями переміщення в них електричних зарядів. Зокрема, для виявлення п'єзо ефекту речовина не повинна проводити електричний струм, тобто вона має бути *діелектриком*. Найважливіші електричні властивості діелектриків у слабких полях – це електрична поляризація і діелектричні втрати, а в сильних – електрична провідність і пробій. Ці властивості дуже важливі як характеристики застосовуваних у техніці п'єзо елементів.

До **електромеханічних** параметрів кристалів і текстур належать *п'єзомодулі*, коефіцієнт *електромеханічного зв'язку*, а також п'єзо електрична (механічна й електрична) *добротність*, яка вказує на втрати енергії в п'єзо електричних перетворювачах. Із цих параметрів, відповідно до технічного застосування п'єзо ефекту, для матеріалів визначають «коефіцієнти якості», за якими порівнюють властивості різних п'єзо електриків і вибирають відповідні для того чи того використання.

П'єзо електричний ефект відіграє дуже важливу роль у сучасній електроніці, приладобудуванні й електротехніці. Класифікацію його технічних застосувань подано на рис. 7.2. Крім прямого і оберненого п'єзо ефектів, а також електрострикції, у техніці широко використовують явище **п'єзо резонансу**, яке спостерігається у випадку, коли в п'єзо елементі за одним або декількома геометричними розмірами укладається повна кількість акустичних (ультразвукових) пружних хвиль, збуджених електричним полем унаслідок електромеханічного зв'язку. Поблизу резонансу ефективність п'єзо електричного перетворення багаторазово збільшується.

П'єзо електрики широко використовують в електроніці, акустиці, автоматичній, приладобудуванні, техніці зв'язку й побутовій техніці. Розроблено нові конструкції різноманітних п'єзо перетворювачів – від багатотонних акустичних антен для *сонарів* (гідролокаторів) до надмініатюрних затовшки менше мікрометра п'єзо електричних плівок для пристроїв на поверхневих акустичних хвилях і мікроелектроніки НВЧ (мікроелектромеханічні системи).

Останнім часом інтенсивно розробляють різноманітні мікроелектронні пристрої із застосуванням п'єзо активних шарів і мікро елементів у зв'язку з розвитком *функціональної електроніки*, яка використовує для обробки сигналів різноманітні ефекти у твердих тілах. Безупинно удо-

сконалюються параметри п'єзоелектричних матеріалів (монокристалів, полікристалів і композитів).

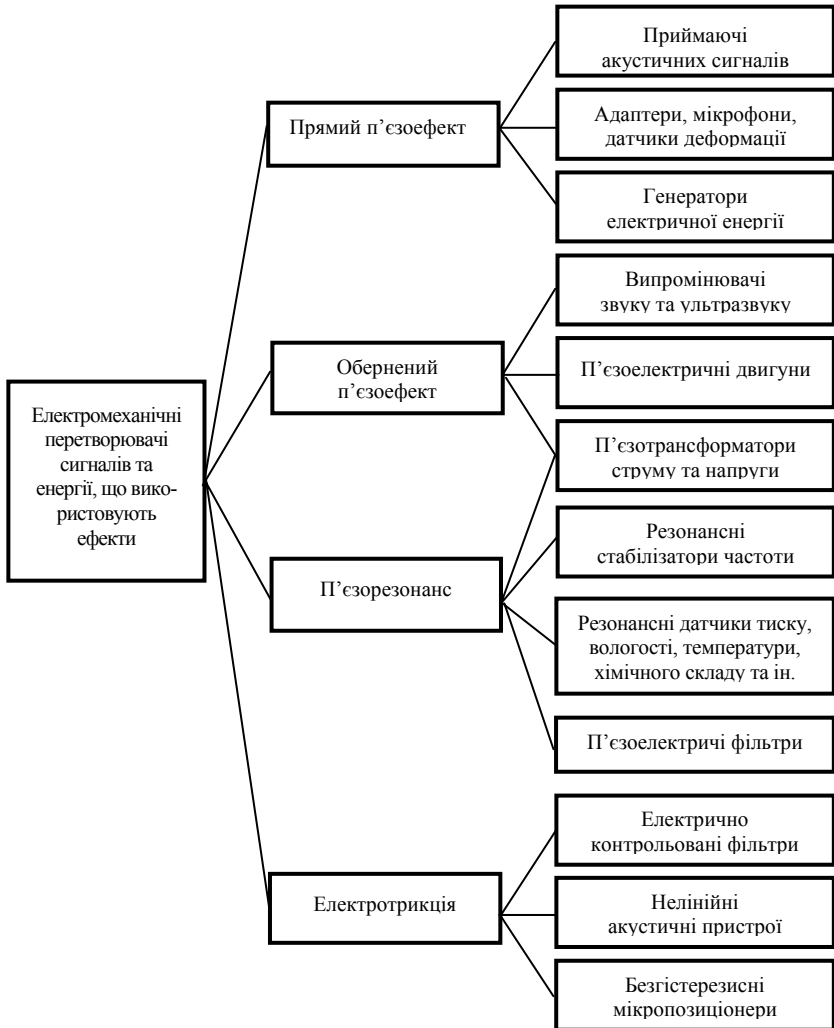


Рис. 7.2. Класифікація технічних застосувань п'єзоефекту

Найважливіші самостійні науково-технічні галузі використання п'єзоєфекту:

1) *п'єзоелектроніка* (п'єзотехніка об'ємних акустичних хвиль) – розроблення п'єзоприймачів, п'єзотрансформаторів і п'єзодвигунів, телефонів, адаптерів і мікрофонів, п'єзорезонаторів і п'єзофільтрів;

2) *акустоелектроніка* (п'єзотехніка поверхневих хвиль) – розроблення мікроелектронних перетворювачів інформації – ліній затримки, фільтрів, датчиків зовнішніх впливів, конвольверів і т. ін.;

3) *акустооптика* – використання взаємодії оптичних хвиль з акустичними, що дозволяє розробляти дефлектори, оптичні фільтри й інші оптичні пристрої.

Прогрес у цих галузях техніки залежить від більш ефективніших матеріалів, розроблення нових методів технології та вдосконалення методів дослідження властивостей п'єзоелектриків.

Отже, механічні й електричні властивості деяких твердих тіл тісно пов'язані між собою через особливості їх побудови й хімічного складу.

## 7.2. Механічні властивості кристалів і текстур

### 7.2.1. Тензори механічних напружень

Пружні властивості для п'єзоелектриків так само значущі, як і електричні. Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, обмежившись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частот  $10^{12}$  Гц, які набагато вищі від частот п'єзоелектричних пристроїв, застосовуваних переважно в електроніці (до  $5 \cdot 10^{10}$  Гц).

Уявлення про *тензор механічних напружень* для структур різної розмірності можна отримати з розгляду рис. 7.3. Спочатку доцільно розглянути одновимірну структуру, потім двовимірну і, нарешті, тривимірну. Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 7.3, а. Механічне напруження – не вектор і тому позначається *парою* стрілок, однакових за величиною і протилежних за напрямом. Тому механічне *напруження*, на відміну від вектора-сили, не спонукає до механічного руху, і стрижень залишається нерухомим. Напруження прагне або розтягнути стрижень ( $X > 0$ ), або стиснути його ( $X < 0$ ). Однак одиниця виміру одновимірного напруження пов'язана з одиницею сили:  $X = \text{Н/м}^2$  (ньютон).

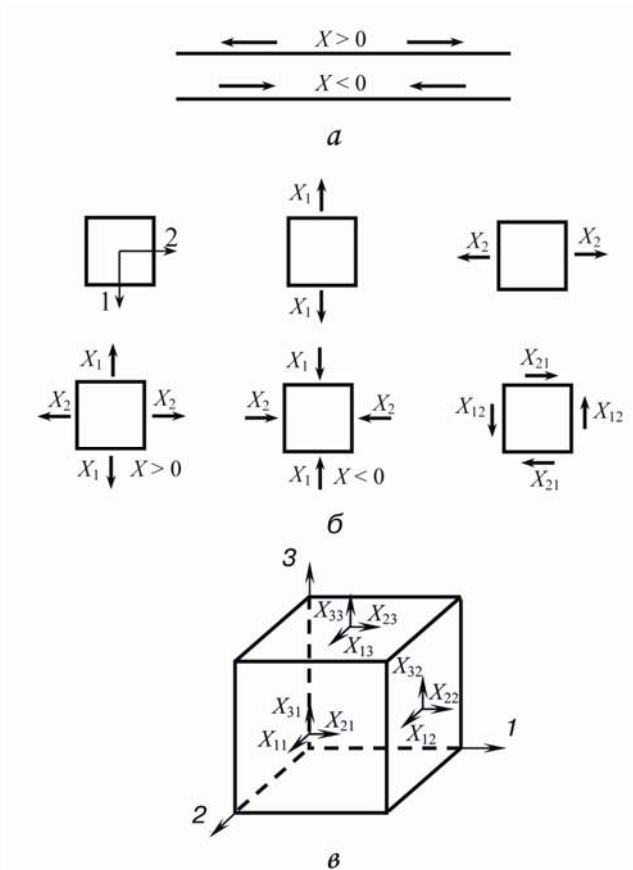


Рис. 7.3. Однорідні механічні напруження в твердому тілі:  
 а – одновимірна модель; б – двовимірна модель; в – тривимірна модель

Одновимірна модель – це не тільки ідеалізація, використовувана тут для спрощення розгляду. Сучасні активні діелектричні матеріали часто застосовують у вигляді «квазіодновимірних» протяжних маленьких кристаликів-кристалітів. Застосовувані в техніці п'єзоелектричні композити часто містять у собі орієнтовані п'єзоелектричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, «квазіодновимірний» розгляд напруження (рис. 7.3, а) має не тільки теоретичне, але і практичне значення. Як видно з рис. 7.3, задавати механічні напруження у цьому разі не складно.

У двовимірному кристалі характер напружень дещо ширший. Напруження *стискання-розтягання* на рис. 7.3, б показано як незалежні – уздовж двох взаємно перпендикулярних осей (напруження стискання-розтягання можна також розкласти на компоненти по цих осях). Крім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили  $X_{12}$  і  $X_{21}$ . З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазидвовимірного» кристала не відбувається) випливає рівність:  $X_{12} = X_{21}$ .

У плоскій (*планарній*) моделі одиниця механічних напружень залишається такою ж:  $X = \text{Н/м}^2$ . Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного, важливий не тільки для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленням про реальні п'єзоелектричні елементи – *плівки*. П'єзоелектричні плівки застосовують для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах, а також у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях*. П'єзоелектричні плівки отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (звичайно на силіцій, захищений оксидом силіцію) за досить високих температур. У результаті плівки, охолодившись до робочих температур, стають *механічно напруженими*, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються. Проте ці плівки широко застосовують в *акустоелектроніці*.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (тривимірні) п'єзоелектричні кристали й текстури. Механічне напруження й у цьому разі визначається силою, прикладеною до одиночної площі, і має розмірність  $X = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Теоретичний розгляд припускає, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала). Компоненти цих напружень (сили, що діють на протилежні грані куба) зрівноважують одна одну. *Нормальні компоненти* механічних напружень позначають однаковими індексами:  $X_{11}$ ,  $X_{22}$ ,  $X_{33}$ . Вони діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. Очевидно, що й на протилежні грані діють такі самі напруження (на рис. 7.3, в їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу  $X_{33}$  прагне розтягнути куб уздовж осі 3, то й на протилежні грані куба діє таке напруження  $|X_{33}|$ , яке спрямовано протилежно і зрівноважує  $X_{33}$  показане на рис. 7.3, в.

Крім напружень, спрямованих по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, спрямовані по дотичній до граней розглянутого куба. Це  $X_{13}$  і  $X_{23}$  на верхній грані куба (рис. 7.3, в), компоненти  $X_{31}$  і  $X_{21}$  на передній грані  $X_{12}$  і  $X_{32}$  на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважені, щоб не виникали обертальні моменти (за умовами розгляду моделі). Ці компоненти механічних напружень утворюють *тензор*



*другого рангу*  $X_{mn}$  (як і тензор діелектричної проникності). Однак цей тензор за своєю фізичною суттю відрізняється від тензорів  $\epsilon_{mns}$ ,  $\mu_{mns}$  і  $\sigma_{mns}$ , структура яких узгоджується із внутрішньою симетрією кристала. Тензори діелектричної і магнітної проникностей, як і провідностей – це *матеріальні тензори*, у той час, як тензор механічних напружень – *польовий тензор*, що фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то  $X_{mn} = X_{nm}$ , тобто тензор напружень, можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор  $\epsilon_{mns}$ , цей тензор характеризується поверхнею другого порядку

$$X_{11}x^2 + X_{22}y^2 + X_{33}z^2 = 1,$$

де  $X_{11}$ ,  $X_{22}$  і  $X_{33}$  – *компоненти* матриці, зведеної до діагонального вигляду.

Однак залежно від знаків  $X_{mn}$  ця поверхня може бути не тільки еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперboloїдом, у той час, як характеристична поверхня матеріальних тензорів  $\epsilon_{mns}$ ,  $\mu_{mns}$  та  $\sigma_{mns}$  – завжди еліпсоїди.

Якщо всі компоненти тензора  $X_{ij}$  зведено до головних осей, слід розглянути важливі і прості приклади (рис. 7.4):

*Лінійно-напружений стан* (одноосьове напруження), матрицю якого зображено на рис. 7.4, а. Прикладом може служити також рис. 7.4, а, на якому показано розтягування однорідного стрижня.

*Плоско-напружений стан* (двохосьове напруження). Приклад і відповідну матрицю показано на рис. 7.4, б.

*Об'ємно-напружений стан* (тривісне напруження). Матрицю  $X_{mn}$  і приклад показано на рис. 7.4, в.

*Гідростатичний тиск*, за якого  $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$ , де  $p$  – питомий тиск. Приклад цього випадку й відповідна матриця аналогічні рис. 7.4, в, але напрями  $X_{mn}$  у разі гідростатичного впливу протилежні показаним на цьому рисунку й усі компоненти напруження однакові.

Напруження *чистого зсуву* показано на рис. 7.4, г; вісь зсуву перпендикулярна до площини цього рисунка.

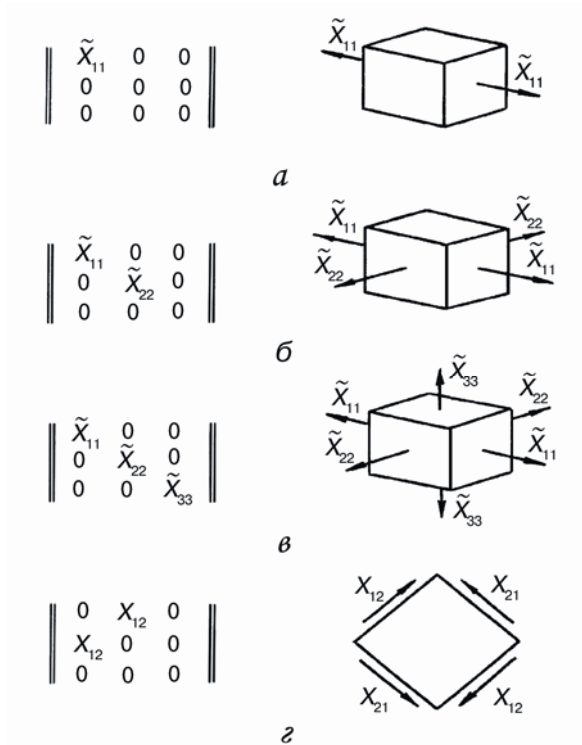


Рис. 7.4. Матричний запис тензора напруги з геометричними поясненнями компонентів цього тензора

### 7.2.2. Тензор механічних деформацій

У кристали під дією механічних напружень відбувається **механічна деформація**. Розгляд деформацій також доцільно почати з **однорідної моделі** (рис. 7.5). На пружному стрижні  $OB$  вибирають початок координат  $O$ , відрізок  $OA$  довжиною  $a$  й малий відрізок  $AB$  довжиною  $\Delta a$ . Коли на стрижень діє механічне напруження, він однорідно розтягується (рис. 7.5). Відрізок  $OA$  набуває нової довжини  $a + u$ , а малий відрізок  $\Delta a$  – збільшення  $\Delta u$ . *Відносну деформацію* в будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$x = \lim_{\Delta a \rightarrow 0} (\Delta u / \Delta a) = du/da;$$

Таким чином, деформація *безрозмірна*. У деяких кристалах під дією збільшуваних напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень  $x \sim 10^{-2}$ – $10^{-1}$ . В активних діелектриках (п'єзоелектриках) під дією електричного поля, що зростає аж до поля електричного пробоя, деформація може досягати  $x \sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$ .

В одновимірній моделі *лінійна деформація* може бути як деформацією *розтягування*  $x > 0$ , так і деформацією *стискання*  $x < 0$ .

Далі на рис. 7.5 розглянуто *двовимірну модель*, застосовну, наприклад, для дослідження *плівкових* мікроелектронних приладів. Так само, як і в лінійній моделі, передбачається, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні лінії – паралельними: вони однаково подовжуються (або коротшають). З розглянутої плоскої моделі видно, що, крім *лінійної* деформації (наприклад,  $x_1$  і  $x_2$ ), можлива *кутова* деформація:  $x_{12}$  і  $x_{21}$ . Можна показати, що *компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу*  $x_{mn}$ , де  $m, n = 1, 2$ . Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

*симетрична* відносно головної діагоналі:  $x_{12} = x_{21}$ . Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, у той час, як компоненти  $x_{11}$  і  $x_{22}$  являють собою деформацію *стискання-розтягування*.

Загальний випадок – *тривимірна деформація*, що найбільш значуща для вивчення п'єзо ефекту. Її показано на рис. 7.5. Тензор  $x_{mn}$ , так само як і тензор механічних напружень, симетричний відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора  $x_{mn}$  ( $m = n$ ) означають деформацію *розтягування-стискання*, у той час, як недіагональні члени тензора  $x_{mn}$  ( $m \neq n$ ) характеризують різні *зсувні* деформації.

Аналогічно тензорів напружень симетричний тензор  $x_{mn}$  можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка в разі позитивних коефіцієнтів  $x_{mn}$  є еліпсоїдом. Зведена до головної діагоналі матрицю  $x_{mn}$  і відповідний їй елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, також показано на рис. 7.5. Головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямкам в елементарній ділянці кристала.

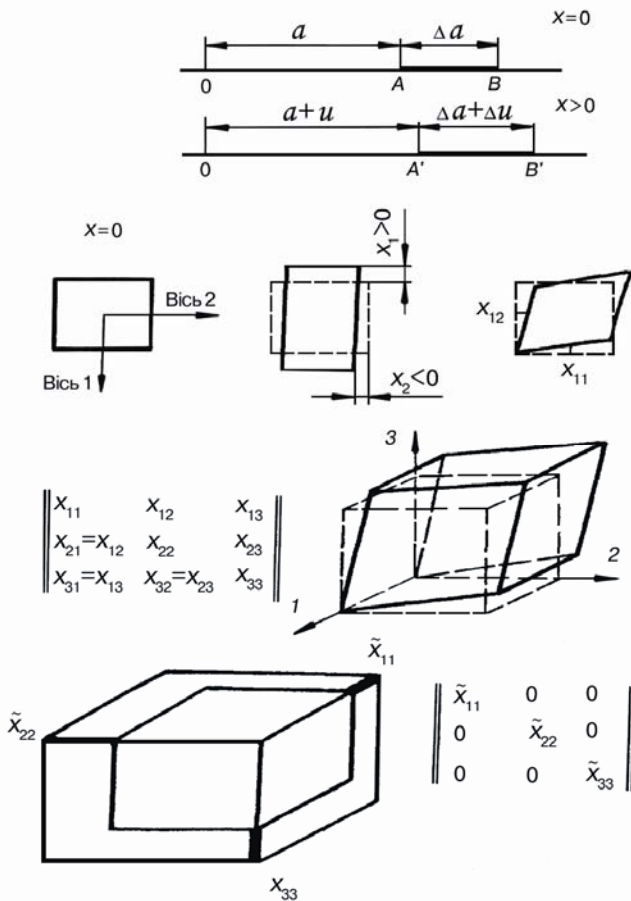


Рис. 7.5. Однорідні механічні деформації у твердому тілі: одновимірна, двовимірна і тривимірні моделі

### 7.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість

Прикладені зовні механічні напруження  $X$  пружно й оборотно змінюють форму кристала – відбувається його деформація  $x$ . За невеликої деформації виконується лінійна залежність:

$$x = sX,$$

де  $s$  – *пружна піддатливість*. Це співвідношення називають законом Гука: деформація  $x$  зростає (або зменшується) прямо пропорційно прикладе-

ному механічному напруженню  $X$ . Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді:

$$X = cx,$$

де  $c$  – **пружна жорсткість**, названа також **модулем Юнга**.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження –  $\text{Н/м}^2$ , то така сама одиниця зберігається і для пружної жорсткості:  $c = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Пружну піддатливість визначають відповідно як  $s = \text{Па}^{-1}$ . Для  $c$  і  $X$  іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар =  $10^8$  Па, 1 дин/см<sup>2</sup> = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто застосовують *гігапаскаль*, що дорівнює  $10^9$  Па.

Оскільки  $x_{mn}$  та  $X_{mn}$  – тензори другого рангу, в анізотропних кристалах або текстурах можна очікувати, що кожна з дев'яти компонентів деформацій  $x_{kp}$  може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження  $X_{kp}$ :

$$x_{mn} = s_{mnpk} X_{kp}. \quad (7.1)$$

У тензорному поданні  $x_{mn}$  мають на увазі дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів. Перше з цих рівнянь:

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної піддатливості, як і тензор пружної жорсткості, є **тензором четвертого рангу** і має  $3^4 = 81$  компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому і тензор напружень, і тензор деформацій *симетричні* і містять навіть в самому загальному випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно і тензор  $s_{mnpk}$ , і тензор  $c_{mnpk}$  симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnpk} = s_{kpnm} = s_{mnpk} = s_{mnpk}.$$

Отже, ці тензори містять не більше ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, і тензор, що складається із  $6 \times 6 = 36$  компонент, теж *симетричний* відносно головної діагоналі відповідної матриці. Тому кожен кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних піддатливості й жорсткості.

Для скорочення запису рівняння (7.1) виражають не у вигляді тензора  $s_{mnpk}$ , де  $m, n, k, p = 1, 2, 3$ , а в матричній формі  $s_{ij}$ , де  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ . Спосіб переходу від одного запису до іншого, а також загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1.

## Заміна тензорних індексів на матричні

Тензорні індекси $m, n$ або $k, p$	11	22	33	23 і 32	31 і 13	12 і 21
Матричні індекси $i$ або $j$	1	2	3	4	5	6

У табл. 7.1:

$$\begin{aligned} s_{mnp} &= s_{ij} & (i = j = 1, 2, 3); \\ 2s_{mnp} &= s_{ij} & (i \text{ або } j = 4, 5, 6); \\ 4s_{mnp} &= s_{ij} & (i = j = 4, 5, 6). \end{aligned}$$

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (у цьому разі тензора пружної піддатливості):

$$s_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta c_{ij} / |c_{ij}|,$$

де  $|c_{ij}|$  – визначник матриці;  $\Delta c_{ij}$  – мінор цієї матриці без  $i$ -рядка та  $j$ -стовпця (табл. 7.2).

Таблиця 7.2.

## Таблиця матричних компонент пружної жорсткості

Напруженість	Деформації					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$
$X_2$	$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$
$X_3$	$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$
$X_4$	$c_{41}$	$c_{42}$	$c_{43}$	$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$
$X_5$	$c_{51}$	$c_{52}$	$c_{53}$	$c_{54}$	$c_{55}$	$c_{56}$
$X_6$	$c_{61}$	$c_{62}$	$c_{63}$	$c_{64}$	$c_{65}$	$c_{66}$

Для розрахунків, зв'язаних з дослідженням і практичним застосуванням п'єзоефекту, значущими є деякі інші пружні параметри кристала або текстури (крім компонентів тензорів пружної піддатливості й жорсткості). Ці параметри можна розраховувати за допомогою відомих  $c_{ij}$  або  $s_{ij}$ .

**Густина пружної енергії** деформованого (або напруженого) кристала можна визначити з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами  $X$  за деформації  $x$ :  $d = Xdx$ . Проінтегрувавши цей вираз, маємо

$$W = -\frac{1}{2} xX.$$

Залежно від того або того завдання та з використанням закону Гука в двох формах:  $x = sX$  або  $X = cx$ , можна одержати рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{\text{пр}} = \frac{1}{2} cx^2 = \frac{1}{2} sX^2. \quad (7.2)$$

**Об'ємна стискальність**  $\langle s \rangle$  – значущий параметр для оцінювання властивостей п'єзоелектриків, наприклад, для їх застосування як випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стискальність характеризує залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V$  кристала або текстури під дією всебічного (гідростатичного) тиску  $p$  (див. рис. 7.4, в):  $\Delta V = -ps$ . Параметр  $\langle s \rangle$  утворюється як інваріант тензора пружної піддатливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}).$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стискальність  $\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12})$ .

**Об'ємний модуль**  $K$  уводять як параметр, обернений стискальності. Його можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів  $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ .

#### 7.2.4. Пружні хвилі в кристалах і текстурах

У зв'язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описувалися на основі моделі осцилятора, параметром якої є маса  $m$ , пов'язана з пружною силою  $F_x$ , що залежить від зміщення  $F_x = -cx$ :

$$m(d^2x/dt^2) = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв'язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлено пружним зв'язком атомів. У підсумку плоску хвилю, що поширюється уздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом:

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

де колова частота  $\omega = 2\pi/T$  ( $T$  – період коливань) і хвильове число  $K = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  – довжина хвилі). Частота осцилятора  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ .

Аналогічно можна описати хвилі в *наближенні пружного континуума*. Розглянемо коливання елементарного об'єму, взятого всередині кристала у вигляді кубика  $\Delta x \Delta y \Delta z$  (рис. 7.6, а). Маса цього кубика дорівнює добуткові його об'єму на щільність:  $m = \rho \Delta V = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ . Прискорення  $d^2x/dt^2$ , що відповідає зазначеній раніше моделі осцилятора, ви-

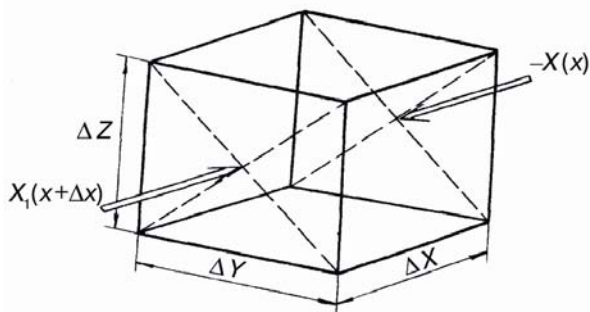
значається другою похідною за часом від компоненти деформації  $x_1$ :  $dx_1^2/dt^2$  (для спрощення розглядають коливання тільки уздовж одного напрямку – по осі  $x$ ).

Пружну силу  $F_x$  (компоненту сили вздовж осі  $x$ ) можна розрахувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох гранях кубика:  $X_1(x)$  і  $X_1(x + \Delta x)$ . Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = (\partial X/\partial x)\Delta x.$$

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помноженій на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = [(\partial X/\partial x) \Delta x] \Delta y \Delta z.$$



a

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_2$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_3$	$c_{12}$	$c_{12}$	$c_{11}$	0	0	0
$X_4$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
$X_5$	0	0	0	0	$c_{44}$	0
$X_6$	0	0	0	0	0	$c_{44}$

б

Рис. 7.6. Пояснення до розгляду динаміки пружних хвиль (а) і матриця пружної жорсткості (б) для кристала кубічної симетрії



Інші сили ( $\partial X_2/\partial y$  і  $\partial X_3/\partial z$ ) також діють у розглянутому елементарному кубіку в напрямі зміщення  $x_1$  і зумовлені змінами всередині елементарного об'єму напружень  $X_2$  і  $X_3$ . На рис. 7.6, а цих компонент сил не показано. Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій:  $x_2$  та  $x_3$ .

Підставляючи отримані результати в рівняння осцилятора, одержують

$$\rho(d^2x/dt^2) = \partial X_1/\partial x + \partial X_2/\partial y + \partial X_3/\partial z.$$

Розв'язання зведеного рівняння залежать від конкретної симетрії того чи того кристала або текстури, оскільки їх визначають набором компонент матриці  $c_{mn}$  (табл. 7.2). Для порівняно простого випадку центросиметричного кубічного кристала (не п'єзоелектрика) поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі  $x$  (тобто уздовж осі [100]), коли напрям пружних зміщень збігається з хвильовим вектором  $K$ ,

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$\omega^2 \rho = c_{11} K^2, \quad \omega = \sqrt{c_{11}/\rho} K.$$

На відміну від аналогічного *дискретного* «атомного ланцюжка», де закон дисперсії  $\omega(K)$ :  $\omega = 2\sqrt{c/m} \sin(Ka/2)$ , у наближенні *пружного континуума*, коли дискретність структури не враховується, просторової дисперсії не відбувається: *швидкість пружних хвиль не залежить від частоти*. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напрямку [100] у кубічних кристалах залежить тільки від щільності кристала та одного з компонентів пружної жорсткості (рис. 7.6, б):

$$v_{LA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{11}/\rho}.$$

Таким же простим виявляється для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації  $x_2$  або  $x_3$  перпендикулярна до напрямку поширення хвилі:

$$v_{TA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{44}/\rho}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор спрямований уздовж осей [100] і [111], то розв'язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п'єзоелектриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора  $c_{ij}$ .

### 7.3. Прямий п'єзоелектричний ефект

Прямий п'єзоэффект спонукає нецентросиметричні кристали або текстури перетворювати механічну енергію в електричну. Цей ефект може бути описаний різними лінійними співвідношеннями залежно від поєднання тих чи тих граничних умов, відповідно до яких використовують або досліджують п'єзоелектрик. Під час розгляду тензора діелектричної проникності відзначалося, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п'єзоелектриків, істотно впливають на їхні діелектричні властивості. Так само електричні умови (граничні) впливають на *механічні* (здебільшого, пружні) *властивості* п'єзоелектриків.

Розглядаємо *граничні електричні й механічні умови*, у яких може перебувати п'єзоелектрик:

1.  $E = 0$ , п'єзоелектрик *електрично вільний*, тобто вся його поверхня екіпотенціальна. Саме ця умова виконується для поперечної оптичної моди  $TE$  для розгляду динамічних властивостей одновимірного кристала. Так само під час *динамічних* випробувань *п'єзоелементів* кристал або текстура є електрично вільними, наприклад, для акустичних хвиль з *поперечною* п'єзоактивністю. Під час *статичних* досліджень реалізувати умову  $E = 0$  можна повною металізацією досліджуваного п'єзоелектрика. На практиці цю умову виконують за закорочених електродів, нанесених на п'єзоелектрик.

2.  $D = 0$ , п'єзоелектрик *електрично «затиснений»*. Під час статичних досліджень реалізація цього випадку потребує вкрай малої електропровідності п'єзоелектрика: тоді п'єзоелектрична поляризація  $P$  *компенсується* індукованим механічно електричним полем:  $\epsilon_0 E = -P$ . В електрично розімкненому кристалі  $D = \epsilon_0 E + P = 0$ . У разі *динамічного* макроскопічного збудження п'єзоэффекту умова  $D = 0$  виконується, наприклад, для акустичних хвиль з *поздовжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань з  $D = 0$  розглянуто раніше на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди  $LO$ .

3.  $X = 0$ , *механічно вільний* стан п'єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулеві. Під час *статичних* досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши повну свободу для деформації досліджуваного п'єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м'який поролон, що не перешкоджає деформаціям). У *динаміці* умову  $X = 0$  виконують з такою ж обережністю, а, крім того, п'єзоелектрик досліджують за частот *нижчих від частоти п'єзорезонансу*. Досить наближене до виконання умови механічно вільного кристала дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4.  $x = 0$ , п'єзоелектрик *механічно «затиснений»*. Теоретично для виконання цієї умови в статистиці п'єзоелектрик має бути оточений «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні. На практиці механічне затиснення реалізується *динамічно* під час високочастотних досліджень, коли вимірювання виконуються за частоти, яка набагато перевищує частоту електромеханічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям перешкоджає власна інерція п'єзоелектрика, і тому умову  $x = 0$  виконати в експерименті не складно – під час високочастотних досліджень.

Наведені граничні умови ідеалізовані, і наблизитися до їх виконання можна тільки в разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей того чи того кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (частково затиснені – частково вільні; не короткозамкнені і не розімкнені, а навантажені на визначену величину імпедансу). Проте для вивчення п'єзо ефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзо ефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \quad (7.3)$$

де  $P_m$  – компоненти вектора поляризованості;  $X_{nk}$  – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень;  $d_{mnk}$  – п'єзоелектричний модуль.

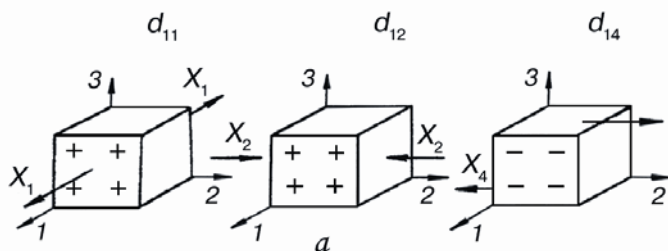
Із співвідношення (7.3) випливає розмірність п'єзомодуля:  $d = P/X$ . З огляду на те, що  $P = \text{Кл/м}^2$  та  $X = \text{Н/м}^2$ , розмірність п'єзомодуля:  $d = \text{Кл/Н}$ .

Компоненти  $d_{mnk}$  являють собою компоненти *тензора третього рангу*; за індексами  $n$  і  $k$  у виразі (7.3) малось на увазі підсумовування. У повному записі з цього рівняння випливає, що для кристалів найнижчої симетрії тензор  $d_{mnk}$  відповідно до рівняння (7.3) міг би мати 27 компонент, наведених на рис. 7.7, а. Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження  $X_{mn} = X_{nm}$  тензор п'єзомодулів симетричний за двома останніми індексами:  $d_{mnp} = d_{mpn}$ , унаслідок чого кількість *незалежних компонент* тензора п'єзомодуля знижується до 18, як видно з рис. 7.7, б.

Доцільно використовувати зручніший скорочений матричний запис тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі були подані тензори четвертого рангу (пружної жорсткості та піддатливості). Однак у цьому разі перший індекс у  $d_{mnp}$  залишається незмінним, перебігаючи значення  $m = 1, 2, 3$ , і тільки два другі індекси  $n$  і  $p$ , що також перебігають значення 1, 2 і 3, «згортаються» в один індекс  $= 1, 2, \dots, 6$  за правилом, наведеним в табл. 7.1. Відповідні нові позначення

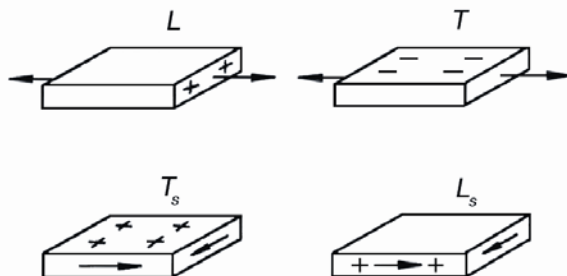
п'єзомодулів наведено на рис. 7.7, б. У матричному записі рівняння прямого п'єзоefекту набуває вигляду:

$$P_m = d_{mi} X_i. \quad (7.4)$$



	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
$P_1$	$L$	$T$	$T$	$L_s$	$T_s$	$T_s$
$P_2$	$T$	$L$	$T$	$T_s$	$L_s$	$T_s$
$P_3$	$T$	$T$	$L$	$T_s$	$T_s$	$L_s$

б



в

Рис. 7.7. Геометричні моделі, що пояснюють поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти

У правій частині цих рівнянь тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми. Видно, що насправді кількість незалежних п'єзомодулів для низькосиметричних кристалів не 27, а 18.

Чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці. Як приклад нижче наведено матрицю п'єзомодулів кварцу і матрицю п'єзомодулів титанату барію. Кожна з таких ком-

понент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження  $X_i$  і виниклою під дією цієї компоненти поляризованістю  $P_m$ :

$$\begin{array}{c}
 a \\
 \\
 P_1 \\
 P_2 \\
 P_3
 \end{array}
 \left| \begin{array}{ccccccccc}
 X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{21} & X_{22} & X_{23} & X_{31} & X_{32} & X_{33} \\
 \hline
 d_{111} & d_{112} & d_{113} & d_{121} & d_{122} & d_{123} & d_{131} & d_{132} & d_{133} \\
 d_{211} & d_{212} & d_{213} & d_{221} & d_{222} & d_{223} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\
 d_{311} & d_{312} & d_{313} & d_{321} & d_{322} & d_{323} & d_{331} & d_{332} & d_{333}
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c}
 б \\
 \\
 P_1 \\
 P_2 \\
 P_3
 \end{array}
 \left| \begin{array}{cccccc}
 X_1 & X_2 & X_3 & X_4 & X_5 & X_6 \\
 \hline
 d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\
 d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\
 d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36}
 \end{array} \right.$$

\* Компоненти п'єзомодуля кварцу,  $\text{SiO}_2$

$$\epsilon \quad d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{11} = -d_{12} \\ d_{25} = -d_{14} \\ d_{26} = -2d_{11} \end{cases}$$

Компоненти п'єзомодуля титанату барію,  $\text{BaTiO}_3$

$$\epsilon \quad d_{mj} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому: } \begin{cases} d_{24} = d_{15} \\ d_{32} = d_{31} \end{cases}$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна істотно розрізнити за величиною та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі  $d_{14} = -1,34 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н і  $d_{36} = 20 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові). Видно, що обрана одиниця виміру п'єзомодуля велика. Тому на практиці зручніше застосовувати одиницю пКл/Н (*пікокулон на ньютон*), де 1 пКл =  $10^{-12}$  Кл. У титанаті барію  $d_{33} = 150$  пКл/Н,  $d_{31} = 70$  пКл/Н і  $d_{15} = 250$  пКл/Н, причому  $d_{24} = d_{25}$  і  $d_{32} = d_{31}$  (рис. 7.7, з).

У кристалах кварцу п'єзомодулі менші:  $d_{11} = 2,3$  пКл/Н,  $d_{12} = -d_{11}$ ,  $d_{14} = 2,7$  пКл/Н,  $d_{25} = -d_{14}$  і  $d_{26} = -2d_{11}$ . На рис. 7.7, а показано фізичну інтерпретацію основних п'єзомодулів кварцу. Виділимо з рівняння (7.4) компоненти поляризації уздовж осі  $l$ :

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \quad (7.5)$$

Як видно з рис. 7.7, в для кварцу компонента  $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$ , тому що рівняння (7.5) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження  $X_1$  характеризує напруження стискання або розтягування уздовж осі  $l$  (рис. 7.7, а). Отже, п'єзомодуль  $d_{11}$  характеризує **поздовжній п'єзоэффект**, тобто поляризованість виникає уздовж того ж напрямку, у якому діє механічне напруження. Поздовжній ефект іноді називають також *L-ефектом* (*longitudinal*).

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти  $d_{22}$  і  $d_{33}$ , що характеризують поздовжній п'єзоэффект уздовж осей відповідно 2 і 3. Якщо індекси в матричному записі п'єзомодуля  $d$  однакові, то ці компоненти описують один із трьох можливих поздовжніх п'єзоэффектів. Однак у кристалах кварцу *L-ефект* відзначається тільки уздовж осі  $l$  (рис. 7.7, в), а в титанаті барію – тільки уздовж осі 3.

П'єзомодуль  $d_{12}$  (рис. 7.7, а) характеризує **поперечний п'єзо-ефект** або *T-ефект* (*transversal*). Справді, пружне напруження прикладено вздовж осі 2, а п'єзоэффект спостерігається уздовж осі 1, перпендикулярної до осі 2. Зміст поперечних п'єзомодулів мають також коефіцієнти  $d_{13}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{31}$  і  $d_{32}$ , що є компонентами матриці  $d_{mi}$  (див. рис. 7.7, б). Вони виражають появу поляризації уздовж однієї з осей (1, 2 або 3) під впливом напружень розтягування-стискання уздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п'єзомодулів *L-* і *S-ефектів* показано на рис. 7.7 (вони займають ліву частину матриці).

На прикладі п'єзомодуля  $d_{14}$  (рис. 7.7, а) видно, що п'єзоелектрична поляризація може виникати не тільки від напруження стискання-розтягування, але й під впливом напружень зрушення. **Зсувний п'єзоэффект** спостерігається і використовується в кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у кристалах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі:  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Фізичний зміст  $d_{14}$  пояснює рис. 7.7, а – пара сил, прикладена уздовж осі 2, індукує поляризацію уздовж осі 1. У кварці  $d_{14} = d_{123} + d_{132}$  ( $d_{123} = d_{132}$ ), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти зсувного напруження  $X_{23} = X_{32}$ .

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі  $d_{15}$  і  $d_{24}$ , а в кристалах  $KDP$  – від нуля відмінний тільки зсувний модуль  $d_{36}$ . Як розрізняти зсувні п'єзоєфекти двох типів – поздовжній  $L_3$  та поперечний  $T_3$  зсуви – показано на рис. 7.7, в. Відзначимо, що  $L_3$ -ефект відповідає модулям  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  та  $d_{36}$  і відрізняється тим, що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зсуву і перпендикулярний до площини зсуву. Поперечному зсуву, тобто  $T_3$ -ефекту, відповідають п'єзомодулі  $d_{15}$ ,  $d_{16}$ ,  $d_{24}$ ,  $d_{26}$ ,  $d_{34}$  і  $d_{35}$ . За такого зсуву вектор поляризованості перпендикулярний до осі зсуву й лежить у площині зсуву.

Вираз (7.4) описує тільки один з чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоєфекту і характеризує електрично вільний ( $E = 0$ ), механічно затиснений ( $x = 0$ ) кристал:  $P_n = d_{ni}X_i$ . Поєднання інших ідеалізованих граничних умов приводить до ще трьох рівнянь п'єзоєфекту:

$$\begin{aligned} P_m &= e_{mi} x_i; \\ E_n &= -g_{nj} x_j; \\ E_n &= -h_{nj} X_j. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Тут і надалі використано матричний запис компонент тензорів третього рангу  $e_{mi}$ ,  $g_{nj}$  і  $h_{nj}$ . Ці п'єзоефіцієнти, як і п'єзомодуль  $d_{ni}$ , характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур. Одиниці виміру всіх п'єзоефіцієнтів такі:

$$\begin{aligned} d &= \text{Кл/Н}; & g &= \text{В} \cdot \text{м/Н}; \\ e &= \text{Кл/м}^2; & h &= \text{В/м}. \end{aligned}$$

Відповідно до розглянутих граничних умов, вимірюючи  $d_m$  незалежно визначають компоненту діючого на п'єзоелектрик тензора механічного напруження  $X_n$  та компоненту виниклої в результаті цього впливу вектора електричної поляризованості  $P_i$ . Такий метод вимірювання п'єзомодуля є статичним; саме таким методом уперше виявлено п'єзоєфект. Для визначення п'єзоефіцієнта  $e_{mi}$  із прямого п'єзоєфекту кристал має бути електрично ( $E = 0$ ) й механічно вільним ( $X = 0$ ), тобто вимірюють деформацію  $x$  і густину електричного заряду.

Кожний з чотирьох п'єзоефіцієнтів –  $d_{ni}$ ,  $e_{mi}$ ,  $g_{nj}$  і  $h_{mj}$  – можна обчислити за будь-яким іншим коефіцієнтом, якщо відомі пружні ( $c_{ij}$  або  $s_{ij}$ ) та діелектричні ( $\epsilon_{mn}$  або  $\beta_{mn}$  – діелектрична непроникність, тобто тензор, обернений тензоріві  $\epsilon_{mn}$ ) параметри п'єзоелектрика. Наприклад, з рівняння (7.3) випливає  $P_n = d_{ni}X_i$ , а з підрозділу 7.2.3 відомо, що  $X_j = c_{ij}x_i$ , звідки  $P_n = d_{ni}c_{ij}x_j$ . Порівнюючи ці вирази з рівнянням (7.5), можна одержати одне з рівнянь зв'язку п'єзоефіцієнтів:

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}. \quad (7.7)$$

У цьому й інших подібних співвідношеннях не можна не врахувати, за яких електричних умов визначено компоненти  $c_{ij}$  і  $s_{ij}$ : для короткозамкненого ( $E = 0$ ) або для розімкненого ( $D = 0$ ) п'єзоелектрика, оскільки  $c_{ij}^E \neq c_{ij}^D$  і  $s_{ij}^E \neq s_{ij}^D$ . В інші співвідношення між п'єзоефіцієнтами входять компоненти тензорів  $\epsilon_{mn}$  і  $\beta_{mn}$ , що розрізняються для механічно вільних ( $\epsilon_{mn}^X, \beta_{mn}^X$ , тобто  $X = 0$ ) та затиснених кристалів і текстур ( $\epsilon_{mn}^x, \beta_{mn}^x$ , тобто  $x = 0$ ).

Відповідно до співвідношення (7.7), що відповідає прямому п'єзо-ефекту (див. рис. 7.1, *a*), з урахуванням електричної вільності кристала визначимо, що пружна жорсткість має входити в це співвідношення з індексом  $E$ . Це означає, що її визначають, якщо  $E = 0$ . Отже, це співвідношення треба записати у вигляді

$$e_{mi} = d_{mi}c_{ij}^E. \quad (7.8)$$

Для визначення коефіцієнта  $e_{mi}$  із прямого п'єзо-ефекту п'єзо-електрик також має бути електрично вільним ( $E = 0$ ), тому в іншому рівнянні п'єзоефіцієнт визначають так:

$$d_{mi} = e_{mj}s_{ij}^E. \quad (7.9)$$

Інші співвідношення п'єзоефіцієнтів, зокрема (7.5–7.9), наведено в більш повних співвідношеннях, у яких враховано умови визначення діелектричних і пружних параметрів:

$$\begin{aligned} d_{mj} &= \epsilon_0 \epsilon_{mn}^X g_{nj} = e_{mi} s_{ij}^E = \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x h_{ni} s_{ij}^E; \\ e_{mi} &= \epsilon_0 \epsilon_{mn}^x h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E = \epsilon_0 \epsilon_{mn}^X g_{nj} c_{ji}^E; \\ g_{mi} &= (\beta_{mn}^X / \epsilon_0) d_{ni} = h_{mi} s_{ji}^D = (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) e_{nj} s_{ji}^D; \\ h_{mj} &= (\beta_{mn}^x / \epsilon_0) e_{nj} = g_{mi} c_{ij}^D = (\beta_{mn}^X / \epsilon_0) d_{mi} c_{ij}^E. \end{aligned}$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків, мають вигляд:

– для кристала сегнетової солі в температурному інтервалі  $t = (-18-24)^\circ\text{C}$ :

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix};$$



– для кристалів дигідрофосфату калію (*KDP*) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \text{ при цьому } d_{25} = d_{14}.$$

#### 7.4. Обернений п'єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки в процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. Тому у всіх діелектриках спостерігається *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Але в деяких твердих діелектриках, зокрема в кристалах, що мають нецентросиметричну структуру, спостерігається незрівнянно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який являє собою *обернений п'єзоэффект*:

$$x_i = d_{ni} E_n, \quad (7.10)$$

де  $i = 1, 2, \dots, 6$  і  $n = 1, 2, 3$  відповідно до *матричних* позначень.

У рівняння (7.10) входить такий самий п'єзомодуль, що й у разі прямого п'єзоэффекту (рівняння (7.3)) і з такими компонентами, які були показані на рис. 7.7, б.

Прямий та обернений п'єзоэффекти виникають тільки в 20 з можливих 32 класів кристалів, кожний з яких відрізняється своєю групою симетрії. Ці групи складаються з набору *елементів симетрії* – осей симетрії, площини симетрії й центра симетрії. Кристал має *вісь симетрії*, якщо після його повороту на визначений кут навколо цієї осі нове положення кристала точно збігається з вихідним положенням. Вісь симетрії позначають цифрою, що відповідає її порядкові. Так, у випадку осі 2 (осі другого порядку) за повного повороту на  $360^\circ$  кристал двічі займає вихідне положення. Щодо осі 4 таких буває чотири. Очевидно, що будь-який кристал або його елементарна комірка має вісь симетрії першого порядку, оскільки після повороту на  $360^\circ$  він повертається в колишнє положення. У кристалах можливі осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків і, зрозуміло, завжди є вісь 1 (про яку зазвичай не згадують).

Кристал має *центр симетрії*, якщо кожній точці кристала відповідає еквівалентна їй точка, що лежить на лінії, яка з'єднує цю точку з центром симетрії, і розміщена на такій самій відстані від центра. Позначають центр симетрії так:  $\bar{1}$ .

*Площина симетрії* дзеркально відбиває всі елементи кристала по обидва боки від неї. Позначають площину симетрії через  $m$ . Як приклад на рис. 7.8 показано набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії  $\bar{1}$  (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), три осі 3 (тре-

тього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають *високосиметричними*. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

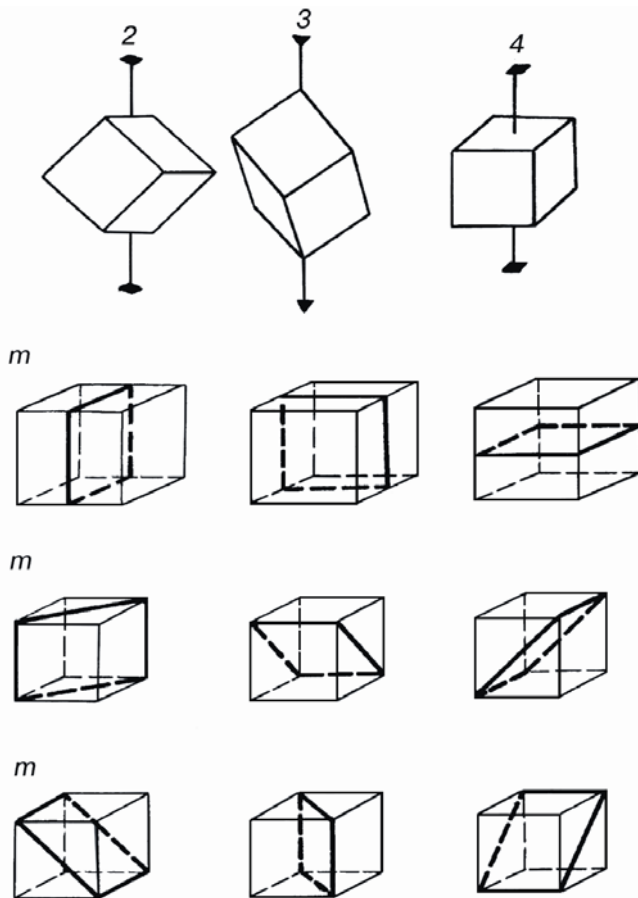


Рис. 7.8. Елементи симетрії куба

**Кристали із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками.** Таких класів кристалів 11 (з 32 можливих). Крім того, є ще один клас, який належить до нецентросиметричних, але п'єзоэффект в ньому не спостерігається. Тому *неп'єзоелектричних* класів кристалів у сукупності всього 12.

Інші 20 класів кристалів (з 32) – п'єзоелектричні. Усі вони **нецентросиметричні**. Класи п'єзоелектричних нецентросиметричних кристалів наведено в табл. 7.3. Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для цього класу). Указано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або піддатливості) усіх класів, а також кількість ненульових компонент тензорів п'єзоефіцієнтів (відповідно до матриці, показаної на рис. 7.7, б). Видно, що з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою. Кількість ненульових компонент п'єзомодулів знижується до 2 або 3 останніх з наведених у табл. 7.3 класів п'єзоелектричних кристалів, причому з них **незалежною** виявляється тільки одна компонента. Такі п'єзоелектрики – найлегші об'єкти для дослідження.

Матриця пружних постійних  $c_{ij}$  й обернена їй матриця пружних піддатливостей  $s_{ij}$  симетрична відносно діагональних компонент таблиці з  $6 \times 6$  елементів, і тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерно для триклинних кристалів. Збільшення кількості елементів симетрії в кристалі зумовлює зростання нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці постійних коефіцієнтів пружності нараховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових. Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно осі  $x_3$ , приводить до таких співвідношень:

$$c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{16} = -c_{26},$$

$$c_{14} = c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0.$$

Отже, для кристалів точкових груп 4, і  $\bar{4}$  маємо сім незалежних постійних пружності (за 16 ненульових та 20 нульових компонент):  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$  і  $c_{16}$ .

Що стосується **центросиметричних** кристалів (цих класів симетрії в табл. 7.3 не наведено), то в них усі 18 компонент п'єзоефіцієнтів дорівнюють нулеві, тобто в них лінійного електромеханічного ефекту – п'єзо ефекту – немає, але виявляється квадратичний ефект – електрострикція.

**Поляризована** п'єзоелектрична кераміка, широко використовується в сучасній техніці, – це **текстура**, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку ( $\infty$ ) та площиною симетрії  $m$ , що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії  $\infty$  порядку спрямована в кераміці вздовж напрямку електричного поля, яке прикладається ззовні в разі штучної «поляризації» кераміки.

Таблиця 7.3. Кількість компонент основних «матеріальних» тензорів у п'єзоелектричних класах кристалів

Симетрія кристала	Кристалографічна система (сингонія)	Кількість ненульових компонент тензора $\epsilon_{ij}$	Кількість незалежних компонент тензора $\epsilon_{ij}$	Кількість ненульових пружинних модулів $C_{mn}$	Кількість незалежних пружинних модулів $C_{mn}$	Кількість ненульових компонент тензора $d_{in}$	Кількість незалежних компонент тензора $d_{in}$
1	Три- клинна	9	6	36	21	18	18
2	Моно- клинна	5 5	4 4	20 20	13 13	8 10	8 10
222 $\overline{mm}2$	Ромбічна	3 3	3 3	12 12	9 9	3 5	3 5
4 422 $\overline{4}$ 4mm $\overline{4}2m$	Тетра- гональна	3 3 3 3 3	2 2 2 2 2	16 12 16 12 12	7 6 7 6 6	7 2 7 5 3	4 1 4 3 2
3 32 3m	Тригона- льна (ромбо- едрична)	3 3 3	2 2 2	24 18 18	7 6 6	13 5 8	6 2 4
6 $\overline{6}$ 622 6mm $\overline{6}m2$	Гексаго- нальна	3 3 3 3 3	2 2 2 2 2	12 12 12 12 12	5 5 5 5 5	7 6 2 5 3	4 2 1 3 1
$\frac{23}{\overline{4}3m}$	Кубічна	3 3	1 1	12 12	3 3	3 3	1 1
$\infty \cdot m$	П'єзоке- рамічна тексту- ра	3	2	16	7	5	3

Позначення поляризованої текстури  $\infty \cdot m$  відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса». Після вимикання «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має такий набір пружинних параметрів та п'єзоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалом класу  $4mm$  (табл. 7.3).

Зазвичай неполяризована **ізотропна сегнетоелектрична кераміка** після синтезу має «**симетрію кулі**» (максимально можлива висока

симетрія у твердій речовині). Ця «симетрія кулі» перетворюється в нецентросиметричну текстуру  $\infty \cdot m$  (із «симетрією конуса») за допомогою «електричної поляризації». У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за підвищеної температури, сегнетоелектричні домени, спочатку орієнтуються в кераміці хаотично, а потім переорієнтуються уздовж прикладеного поля, формуючи стійку *уніполярну текстуру доменів*.

Рівняння (7.10), що виражає обернений п'єзоэффект для «механічно вільного» ( $x = 0$ ) й незамкненого («електрично вільного»,  $D = 0$ ) кристала являє собою тільки один з можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії в нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п'єзоэффект можна описати чотирма рівняннями:

$$\begin{aligned} x_i &= d_{mi}E_m; & X_j &= e_{nj}E_n; \\ x_i &= g_{mi}P_m; & X_j &= h_{mj}P_m, \end{aligned} \quad (7.11)$$

де  $d_{mi}$ ,  $g_{mi}$ ,  $e_{nj}$  і  $h_{mj}$  – п'єзокоефіцієнти, використовувані у виразі (7.5) для опису прямого п'єзоэффекту.

Обернений п'єзоэффект, так само, як і прямий, дозволяє визначити різні п'єзокоефіцієнти з експерименту. Для вимірювання п'єзомодуля  $d_{mi}$ , наприклад, потрібно, по-перше, виміряти електричне поле, прикладене до кристала:  $E = U/l$  (де  $U$  – електрична напруга, подавана від низькоомного джерела живлення,  $l$  – товщина зразка), по-друге, за допомогою дилатометра визначити індуковану полем  $E$  механічну деформацію  $\Delta l$ , за якою можна знайти безрозмірну відносну деформацію  $x = \Delta l/l$ .

У разі оберненого п'єзоэффекту п'єзокоефіцієнт  $e_{mj}$  визначити складніше, оскільки кристал має бути механічно затиснений ( $x = 0$ ). Тому вимірювальний елемент, що визначає механічну силу  $F$ , яка розвивається п'єзоелементом площею  $S$  ( $X = F/S$ ), має бути вмонтованим у масивну опору, що забороняє п'єзоелектричну деформацію. Однак експериментальна реалізація такого методу не проста.

Відповідно до рівняння (7.11) можна, використовуючи обернений п'єзоэффект, експериментально визначити також і коефіцієнти  $g_{mi}$  і  $h_{ni}$ . У цих експериментах п'єзоелектрик поляризується електричним джерелом струму з високим внутрішнім електричним опором, що забезпечує на п'єзоелектрику  $E \sim 0$ . У разі визначення коефіцієнта  $g_{mi}$  важливо забезпечити вільну деформацію п'єзоелектрика, а знайшовши  $h_{ni}$ , цю деформацію варто вилучити, а вимірювати механічне напруження.

Виразення п'єзоелектричного ефекту чотирма різними коефіцієнтами виправдано різними прикладами технічного застосування

п'єзоелектриків (див. рис. 7.2). Наприклад, вибираючи п'єзоелектрики для *випромінювачів ультразвуку*, які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах, потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності різних п'єзоелектричних матеріалів їх треба порівнювати за величиною п'єзомодуля – відповідно до рівняння  $x = dE$ .

Як *приймачі ультразвуку* також застосовують п'єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п'єзо ефект, за якого була б максимальна електрична напруга від механічно затисненого п'єзоелектрика – «датчика зусиль»:  $e = g$ . Отже, тут кращі п'єзоелектрики ті, що мають високий коефіцієнт  $g = d/\epsilon_0\epsilon$ . В інших випадках, наприклад для оцінювання ефективності роботи п'єзоелектричних адаптерів, значущі і коефіцієнти  $h$  і  $e$ .

Рівняння п'єзо ефекту (7.3), (7.5) і (7.11), що характеризують різні зв'язки між механічними параметрами  $X$  та  $x$  і електричними параметрами  $P$  і  $E$ , можна подати у вигляді діаграми – «п'єзоелектричного квадрата» (рис. 7.9), по кутах якого розміщено параметри  $x$ ,  $X$ ,  $P$  і  $E$ .

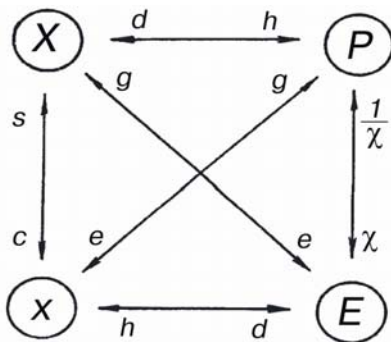


Рис. 7.9. Схема, що пояснює зв'язок різних описів п'єзо ефекту залежно від електричних і механічних граничних умов

У лівих вершинах квадрата показано *механічне напруження* та деформацію, а їх *лінійний зв'язок*, зображений прямою лінією, символічно характеризує різне подання *закоу Гука*:  $x = sX$  або  $X = cx$ .

Праві вершини зображеного на рис. 7.9 «квадрата» характеризують *електричне поле*  $E$  й поляризованість  $P$ , а з'єднувальна лінія – відповідно чисто *електричну взаємодію*:  $P = \epsilon_0\chi E$ ,  $E = (\epsilon_0\chi)^{-1}P$ .

Горизонтальні лінії діаграми (рис. 7.9), а також діагоналі квадрата характеризують усі *лінійні рівняння прямого і оберненого п'єзо ефектів*. Біля прямих ліній цих зв'язків зображено п'єзокоефіцієнти. П'єзо-

коефіцієнт, що біля стрілки на лінії зв'язку, має бути помножений на найближчий до нього параметр. Наприклад, верхній лінії п'єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п'єзоэффекту  $P = dE$  та  $X = hP$ , а нижній лінії – рівняння  $x = dE$  та  $E = hx$ .

### 7.5. Електрострикція і електроіндукований п'єзоэффект

На відміну від оберненого п'єзоэффекту, що характеризується *лінійною* («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля (див. рис. 7.1, і), електрострикція являє собою квадратичний («*парний*») ефект. Знак деформації при електрострикції *не залежить від напрямку електричного поля*, причому вздовж прикладеного поля більшості твердих діелектриків спостерігається розширення діелектрика ( $x > 0$ ). Величина електрострикції для більшості нецентросиметричних діелектриків у не надто великих електричних полях в 100–1000 разів менша від п'єзоэффекту. Тільки в дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п'єзоелектричною.

Ідеально виконані граничні умови для електрострикції такі самі, що й для п'єзоэффекту. Залежно від того, чи діелектрик електрично й механічно вільний чи затиснений, залежність  $x$  або  $X$  від  $E$  або  $P$  можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків. Тоді для  $E = 0$  і  $D = 0$  відповідно маємо:

$$x_{mn} = Q_{mnl}P_kP_l + Q'_{mnlgh}P_kP_lP_gP_h + \dots; \quad (7.12)$$

$$x_{mn} = R_{mnl}E_kE_l + R'_{mnlgh}E_kE_lE_gE_h + \dots$$

У рівняннях (7.12), звичайно, досить враховувати тільки перші члени рядів, парні за ступенями поляризованості або електричного поля. Лише в особливому випадку *гігантської електрострикції* в сегнетоелектриках з розмитим ФП у розкладанні (7.12) у ряд доводиться утримувати три перші його члени:

$$x(E) = RE^2 + RE^4 + RE^6. \quad (7.13)$$

Коефіцієнти електрострикції  $Q_{mnl}$  і  $R_{mnl}$  ( $m, n, k, l = 1, 2, 3$ ) являють собою *тензори четвертого рангу*. Унаслідок симетричності тензора деформацій ці тензори мають не 81 незалежну компоненту, а 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу  $Q_{ij}$  та  $R_{ij}$ , де  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ . Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість  $c$  й пружна піддатливість  $s$ ) у матричному записі симетричні, то для низькосиметричних кристалів існує максимум 21 незалежна компонента. Тензори електрострикції у граничному випадку низької симетрії можуть мати всі  $6 \times 6 = 36$  незалежних

компонент. Але на практиці ці складні випадки не трапляються: більшість з цих компонент зазвичай дорівнюють нулеві.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів  $Q_{ij}$  і  $R_{ij}$  істотно зменшується, але ніколи не буває такого випадку (як у разі п'єзоэффекту для  $d_{ni}$ ), щоб у нуль перетворилися усі компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти:  $Q_{11}$  і  $Q_{12}$  ( $R_{11}$   $R_{12}$ ), що характеризують відповідно *поздовжнє розширення* і *поперечне стискування* діелектрика в електричному полі. Саме цей випадок найчастіше використовують на практиці, оскільки гігантську електрострикцію застосовують у неполяризованій кераміці.

Тензор електрострикції  $Q_{ij}$  більше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і слабо залежать від зміни зовнішніх умов. Навіть у сегнетоелектриках компоненти тензора  $Q_{ij}$  мало змінюються зі зміною температури та частоти і майже не залежать від полів. Тому передбачається, що  $Q_{ij}$  характеризує **фундаментальний електромеханічний зв'язок** атомів, іонів або молекул у тій чи тій структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора  $R_{ij}$  залежать від діелектричної проникності, а отже, залежать і від температури, частоти та прикладеного поля, – усі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності. Саме тому для сегнетоелектриків, у яких діелектрична проникність  $\epsilon$  може перевищувати  $10^4$  (вона в тисячі разів більша за  $\epsilon$  звичайних діелектриків), електрострикція може досягати таких самих значень, що й п'єзоэффект, тобто стає гігантською *за коефіцієнтами  $R_{ij}$*  (але не за коефіцієнтами  $Q_{ij}$ ). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного керування мікропереміщеннями (в так званих «актюаторах»), а також вона дає змогу керувати *електроіндукованим п'єзоэффектом*.

Електричне керування параметрами електронних схем, зокрема **електричне керування п'єзоэффектом**, становить великий науково-технічний інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керувального) поля, набувають застосування в електрично керованих лініях затримки, у пристроях на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів.

У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоактивністю розрізняються, хоча всі вони зводяться до керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної піддатливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 7.10. Кристал – ніобат літію – це п'єзоелектрик зі спонтанною поляризацією (полярною структу-



рою) і симетрією  $3m$  (табл. 7.3). Швидкість звуку  $v_0$  у кристалі  $\text{LiNbO}_3$  змінюється в електричному полі всього на соті частки відсотка, що, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на ПАХ (іх розглянуто далі). Лінійність характеристики  $\{\Delta v/v_0\}(E)$  свідчить про те, що в полярному кристалі  $\text{LiNb}_3$  існує сильне внутрішнє кристалічне поле  $F_0$ , яке визначає його п'єзоелектричні властивості. Зовнішнє (керувальне) поле  $E$ , навіть у разі наближення за величиною до поля електричного пробую, залишається однак дуже малим порівняно з внутрішнім кристалічним ( $F_0 > E$ ).

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку  $v_{зв}$  можна домогтися в сегнетокераміці, яку після поляризації можна перетворити в п'єзоелектричну текстуру, (рис. 7.10, б). Тут внутрішнє кристалічне поле порівнянне з керувальним електричним полем, яке в процесі переорієнтування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на величину  $v_{зв}$ . Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі в цьому випадку складний: одночасно впливають і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, і *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзокераміки в керувальному електричному полі. Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для практичних пристроїв.

У прикладах електричного керування п'єзо ефектом, поданих на рис. 7.10, а, б, аналізується зміна в електричному керувальному полі *п'єзоелектричних властивостей*: у першому випадку для нецентросиметричного кристала, у другому – для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзо ефект може бути індукований електричним полем у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля  $d_{31}$  від електричного поля зміщення показано на рис. 7.10, в для трьох різних центросиметричних діелектриків. У той час, коли немає електричного поля, п'єзо ефект у таких структурах не можливий. Але, як видно з рис. 7.10, в, г, п'єзо ефект у діелектриках може бути *електроіндукованим*, а не тільки електрокеруваним, як було показано на рис. 7.10, а, б.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру *будь-якого* ізотропного діелектрика в нецентросиметричну, індукуючи в ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках з малою діелектричною проникністю  $\epsilon$  цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити через дуже малу електрострикцію. У діелектриках з підвищеним значенням  $\epsilon$  електроіндукований п'єзо ефект помітніший, хоча наведений полем п'єзомодуль порівняно невеликий. Характеристики

для керамік оксиду титану (рутилу) з  $\epsilon \sim 100$ , титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  з  $\epsilon \sim 150$  і титанату стронцію  $\text{SrTiO}_3$   $\epsilon \sim 300$  показано на рис. 7.10, в.

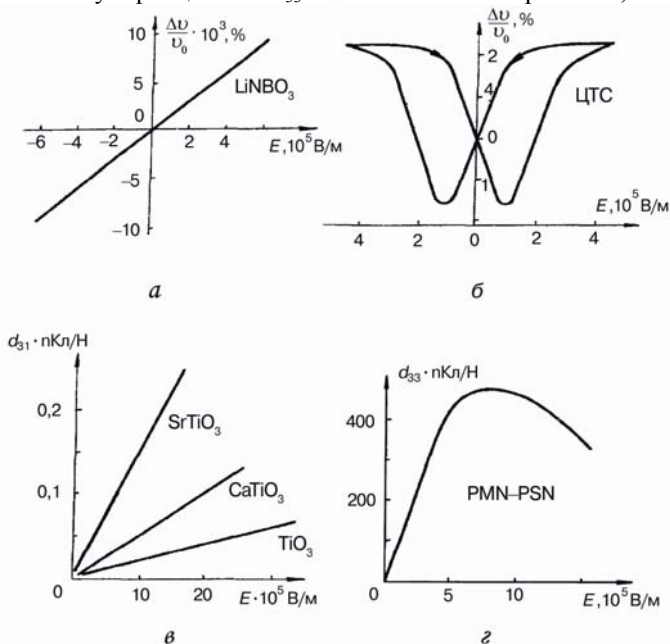


Рис. 7.10. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект: а – кристал ніобату літію, застосовуваний у керованих лініях затримки; б – кераміка ЦТС, що не піддавалася процесові термічної поляризації; в – параелектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю; з – спеціальна електрострікційна кераміка (з розмитим ФП)

Для електроіндукованого п'єзо ефекту п'єзомодуль можна визначити за рівнянням електрострікції (7.12), випускаючи для спрощення індекси в компонентах тензора, як і у формулі (7.13). Деформація являє собою парну функцію поляризованості, яку можна подати рядом, що швидко сходиться:

$$x = QP^2 + QP^4 + \dots$$

У невеликих електричних полях можна обмежитися тільки першим членом цього ряду:  $x = QP^2$ . Електрострікція у змінному електричному полі стає *лінійною* і її можна подати як п'єзо ефект:

$$x_{\sim} = 2QP_y P_{\sim} = dE_{\sim},$$

де параметр  $d$  відіграє роль п'єзомодуля, зумовленого електрострікцією  $Q$ :

$$d \cong 2Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2E, \quad (7.14)$$

$E = E_y$  – електричне поле, яке індукує п'єзоэффект. Виведення формули (7.14) наведено далі (підрозд. 7.10).

Видно, що величина електроіндукованого п'єзомодуля прямо пропорційна величині керувального поля та **квадратові** діелектричної проникності. Тому не дивно, що такий «п'єзомодуль» тим вищий, чим більша величина  $\varepsilon$  діелектрика (рис. 7.10, в). Якщо для діелектриків з підвищеною діелектричною проникністю ( $\varepsilon = 100\text{--}300$ ), п'єзомодуль досягає значення тільки 0,3 пКл/Н, то для спеціально розробленої електрострикційної кераміки типу PSN-PT, де  $\varepsilon \cong 30\,000$ , п'єзомодуль, індукований порівняно невеликим електричним полем ( $E = 10^6$  В/м, рис. 7.10, з), близький за величиною до п'єзомодуля застосовуваної у техніці високоефективної п'єзокераміки типу ЦТС (де  $d_{33} \cong 500$  пКл/Н).

Крім технічного застосування (в актюаторах, п'єзорезонаторах і фільтрах з електрично перенастроюваною частотою резонансу та керуваною смугою пропускання), електроіндукований п'єзоэффект дозволяє пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку.

## 7.6. Різні механізми електромеханічного зв'язку

Електромеханічний зв'язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, виявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п'єзоелектриці*. У цьому навчальному посібнику розглянуто тільки *однорідні* механічні деформації й *однорідні* електричні поля, однакові у всьому кристалі або текстурі. У разі неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад, флексоелектричний ефект, досить важливий для рідких кристалів.

Електрострикція *квадратична не має оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п'єзоэффект – *лінійна й обернена властивості* тільки нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п'єзоелектрику можна уявити явищем, похідним від електрострикції (рис. 7. 11).

Електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала. Завдяки складному потенціальному рельєфу (зумовленому короткодією сил відштовхування та далекодією сил притягання іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція*. Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється уздовж деякого напрямку  $1$  прикладеного поля, а в поперечному напрямі (уздовж осі  $2$ ) кристал стискається. Відносна

деформація розтягування  $\Delta l/l = x_1$  і деформація стискування  $x_2$  описуються співвідношеннями:

$$x_1 = R_{11}E^2_1, \quad x_2 = R_{12}E^2_2,$$

де  $R_{11} > 0$  і  $R_{12} < 0$  – коефіцієнти електрострикції.

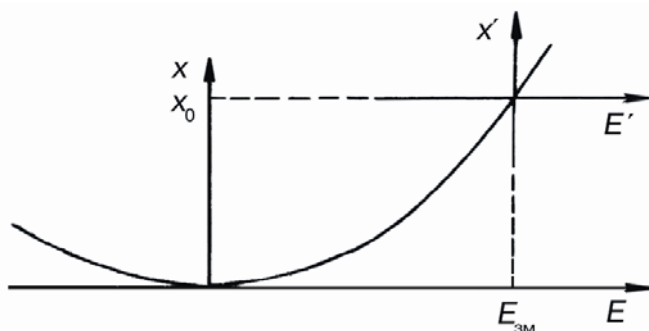


Рис. 7.11. Порівняння п'єзоелектричного ефекту й електрострикції

Парна залежність деформації від поля відповідає тому, що зі зміною знака  $E$  деформації  $x_1$  і  $x_2$  знака не змінюють. Таким чином, спостерігається *квадратичний електромеханічний ефект* (електрострикція).

У випадку *лінійного електромеханічного ефекту* (оберненого п'єзо ефекту) вихідна структура кристала (у полі  $E = 0$ ) має бути нецентросиметричною, наприклад, полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони в полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури, спрямовану уздовж осі  $l$ . Із простих двойонних полярних кристалів можна відзначити цинкіт ZnO та сульфід кадмію CdS. За низьких температур молекулярні кристали HBr або HCl також спонтанно утворюють просту полярну структуру без прикладання зовнішніх полів.

Якщо внутрішнє кристалічне (спонтанне) електричне поле достатньо велике, то зовнішнє електричне поле зумовлює або збільшення взаємного зміщення іонів, або його зменшення, але *не змінює загального напрямку внутрішньої поляризації*. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація  $x_1 = \Delta l/l$  залежить не тільки від величини, але й від полярності поля  $E$ , тобто електромеханічний ефект виявляється непарним. Деформація  $x_1$  (*поздовжній* обернений п'єзо ефект) і деформація  $x_2$  (*поперечний* обернений ефект) описуються виразами

$$x_1 = d_{11}E_1, \quad x_2 = d_{12}E_1,$$

де  $d_{11}$  і  $d_{12}$  – відповідні п'єзомодулі.

Лінійність електро механічного ефекту зумовлено, очевидно, власною полярністю вихідного кристала. Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо можливі причини існування або виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура може бути наслідком власних асиметричних електронних взаємодій атомів тих чи тих кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті вони – нецентросиметричні). Якщо внутрішнє кристалічне поле досить велике й не може переорієнтуватися зовнішнім електричним полем, кристал належить до *піроелектриків*. Якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію внутрішнього кристалічного поля, то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали – і сегнетоелектрики, і піроелектрики – нецентросиметричні і є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована в кристалах і текстурах прикладеним ззовні електричним полем. *Наведена полярна структура* в принципі не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення  $E_{3M}$ , можна зробити полярними як прості кубічні кристали типу NaCl, так і атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge) та різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то наведені полярність і лінійний електро механічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля  $E_{3M}$ . У разі високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова (електретна) поляризація*. Тому навіть після вимикання поля зміщення  $E_{3M}$  у таких діелектриках як електрет може спостерігатися лінійний електро механічний ефект.

Отже, лінійний електро механічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лінійно полярзовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, дещо змінює первісну структуру: початок координат «вихідної» центросиметричної структури ( $x = 0, E = 0$ ) внаслідок електрострикції в полі  $E_{3M}$  зміщується в точку  $(x_0, E_{3M})$  – нову вихідну позицію вже

«полярної» структури (рис. 7.11). У цій області «на крилі» квадратичної електрострикційної залежності  $x'(E')$  невелике порівняно з полем  $E_{3M}$

електричне поле  $E'$  приводить майже до лінійної залежності  $x'(E')$  – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d' E.$$

Відповідний цій моделі п'єзомодуль  $d' = 2\varepsilon_0\varepsilon^2QE_{\text{зм}}$ , де  $Q$  – *електрострикційна константа поляризації*,  $\varepsilon$  – діелектрична проникність, був розрахований у підрозділі 7.5.

Неодмінна умова п'єзоактивності – це полярність кристалів або полярні напрями в їх структурі. Дійсно, із наведених у табл. 7.3 двадцяти п'єзоелектричних класів кристалів 10 класів *полярні* в одному з напрямів класи 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . Це не тільки п'єзоелектрики, а передусім піроелектрики. Якщо такий полярний кристал не розбивається на домени (тобто не є сегнетоелектриком), то п'єзоэффект у ньому спостерігається неодмінно. Якщо полярний кристал – сегнетоелектрик і має *полідоменну структуру*, то «інтегральний» п'єзоэффект у ньому може не виявлятися, хоча в кожному домені спостерігається п'єзоэффект. Однак з полідоменних сегнетоелектриків (зокрема із сегнетокераміки) п'єзоелектрики одержують попередньою електричною поляризацією за підвищеної температури, унаслідок чого велика частина доменів орієнтуються, утворюючи полярну текстуру.

Крім 10 полярних класів, у табл. 7.3 наведено 10 класів кристалів, що мають у своїй структурі полярні напрями, але в цілому *все-таки* не полярних (структурно скомпенсованих): 222, 422,  $\bar{4}$ ,  $\bar{4}2m$ , 32,  $\bar{6}$ , 622,  $\bar{6}m2$ , 23, 432. Це – так звані «істинні п'єзоелектрики» (які не є одночасно піроелектриками або сегнетоелектриками). *Компенсація полярних напрямів* у них може відбуватися як в одній із площин, наприклад у класах 622,  $\bar{6}m2$  і 32 (відзначимо, що до класу 32 належить кварц), так і в об'ємі кристала (клас  $\bar{4}3m$ ). Усі ці *полярно-нейтральні* кристали нецентросиметричні, що й обумовлює їх п'єзоактивність.

Для з'ясування *мікроскопічної природи* електромеханічного зв'язку доцільно розглянути прості структури, у яких він індукується зовнішнім електричним полем. У третьому розділі було розглянуто модель нескінченного одноатомного кристала, у якому можливі тільки акустичні коливання  $LA$  і  $TA$ . Вони електрично не активні (не дають внеску в поляризацію). Електрична поляризація в *одноатомних* кристалах – тільки електронна, тобто в їхньому електричному полі відбувається тільки зміщення електронної оболонки кожного атома відносно ядра. Ця «швидка» поляризація обумовлює *оптичний внесок* у діелектричну проникність  $\varepsilon_{\text{опт}}$ , який випробовує *дисперсію* за частот близько  $10^{16}$  Гц.

Такий атомний кристал неполярний, центросиметричний, і п'єзоэффект у ньому не виявляється (це такі кристали, як алмаз, силіцій, германій).

У прикладеному ззовні електричному полі зміщення ситуація змінюється. У кристалі штучно індукується полярність («нецентросиметричність»), бо внаслідок електронної поляризації кожен атом або кожна молекула, раніше електрично нейтральні, перетворюються в електричні диполі (рис. 7.12). Однак у нескінченному кристалі новий електромеханічний діелектричний внесок  $\epsilon_{em}$  не виникає: нескінченний кристал завжди механічно затиснений і йому нікуди деформуватися, а його власна механічна частота дорівнює нулеві. Щоб виявлялася п'єзоелектрична деформація, кристал має бути скінченним; отже, для лінійного «ланцюжка диполів» потрібно ввести граничні умови.

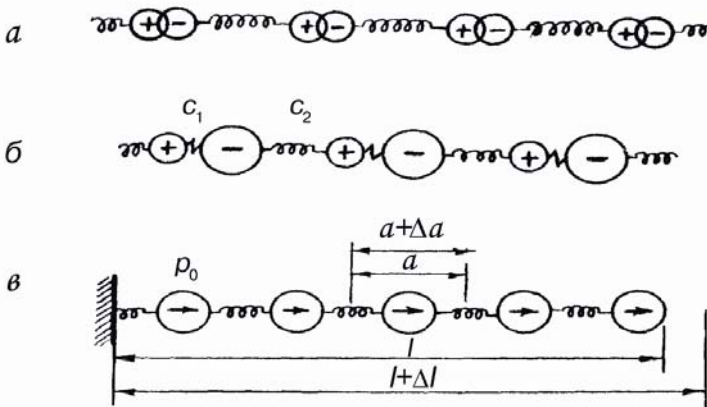


Рис. 7.12. Одновимірна модель для опису п'єзоелектричного ефекту

Диполі можуть не тільки бути індукованими зовнішнім електричним зміщенням, але й відображати особливий електронний зв'язок сусідніх іонів або зв'язок усередині полярної молекули, що приводить до спонтанної поляризованої структури, у якій два найближчі іони зв'язані досить жорстко ( $c_1$ ), елементарні (дипольні) комірки між собою – менш жорстко ( $c_2$ ), рис. 7.12, б.

Можливий варіант **граничних умов** показано на рис. 7.12, в: кристал закріплений з одного боку і вільний з другого (дозволені тільки *поздовжні деформації*). Передбачається, що жорсткість зв'язку  $c_1$  усередині диполя багато вища, ніж зв'язку  $c_2$  між елементарними комірками. Тому «полярну молекулу» (як реальну, що відповідає рис. 7.12, б, так і індуковану, показану на рис. 7.12, а) зображено на рис. 7.12, в так, що в одній «структурній одиниці» утримується елементарний електрич-

ний момент  $p_0$ . Одновимірний полярний кристал містить  $N$  таких диполів і має обмежену довжину  $l$  (без зовнішніх впливів). Цей кристал поляризований:  $P_c = Np_0/l$ .

У разі поздовжнього п'єзоefекту за рахунок прикладених ззовні механічних зусиль кристал деформується, наприклад, розширюється на величину  $\Delta l$ . При цьому відносна деформація  $x = \Delta l/l$ . Унаслідок деформації змінюється поляризованість (питомий електричний момент). Зміна *поляризованості*  $P$  індуквана деформацією  $x$ :

$$P_c + P = Np_0/(l+\Delta l) = (Np_0/l)/(1 + \Delta l/l) \approx (Np_0/l)(1 - x), \quad (7.15)$$

$$P = -P_c x.$$

Знак « $\rightarrow$ » означає, що поляризованість у разі позитивної деформації (розтягування) зменшується. Порівнюючи отриманий вираз з формулою (7.15) для прямого п'єзоefекту за відповідних граничних умов, тобто  $P = ex$ , одержуємо, що  $-P_c = e$ . Обидва параметри збігаються й за одиницями виміру  $P_c = e = \text{Кл/м}^2$ .

Згідно з цією моделлю передбачається, що всі диполі зміщуються *синфазно* й на однакову відстань, що можливо тільки в *квазістатично-*му випадку – за низької частоти і зміни полів (механічного або електричного). За високих частот ситуація змінюється: *швидкість поширення пружних хвиль* у кристалах скінченна (зазвичай  $v_{зв} = 2000\text{--}6000$  м/с). Пружні хвилі зміщення відбиваються від граней кристала або текстури і можуть за досить високої частоти утворювати стоячі хвилі.

Чим більша частота, тим менша довжина пружної (акустичної) хвилі. Але в п'єзоелектриках хвиля пружних зміщень *електрично активна* – вона забезпечує електромеханічний діелектричний внесок  $\epsilon_{ем}$ . За низької частоти довжина п'єзоелектрика менша за половину акустичної довжини хвилі. У разі п'єзоелектричного *резонансу* амплітуда коливань за такої самої величини поля збурення різко наростає, причому зміщення залишаються синфазними. У результаті за *частоти резонансу*  $\omega_p$  діелектричний внесок  $\epsilon_{ем}$  різко підвищується (див. рис. 3.5). Із підвищенням частоти зміщення диполів стають *протифазними* відносно поля збурення, й  $\epsilon_{ем}$  стає від'ємною величиною (антирезонанс за частоти  $\omega_a$ ). Випадок антирезонансу цілком аналогічний випадкові  $D = 0$ ; на рис. 3.8 це відповідає частоті, за якої  $\epsilon(\omega) = 0$ . Резонансні властивості п'єзоелектричної квазіодновимірної пластинки можна описати *резонансним контуром* із двома конденсаторами й індуктивністю (див. рис. 3.9, з).

П'єзорезонанси повторюються, якщо довжина «п'єзоелектричного стрижня» стає кратною  $\lambda/2$ , тобто, якщо  $l = \lambda$  і  $l = 3\lambda/2$ ,  $l = 2\lambda$  і т. д. Це супроводжується множинними резонансними сплесками за частотної



залежності діелектричної проникності (див. рис. 3.4,  $\varepsilon$  і 3.5). Поступово зі збільшенням частоти амплітуда цих сплесків стає дедалі меншою й електромеханічний діелектричний внесок  $\varepsilon_{em}$  поступово зникає. Очевидно, що частота резонансів, пов'язаних з  $\varepsilon_{em}$ , залежить не тільки від властивостей кристала, але й від його геометричних розмірів.

Таким чином, розглянуто основні фізичні властивості п'єзоелектриків, природу електромеханічного зв'язку в кристалах і текстурах, наведено математичний опис для прямого й оберненого п'єзо ефектів. Ці відомості потрібні для розроблення сучасних і перспективних електронних пристроїв, у яких застосовуються п'єзоелектрики.

### 7.7. П'єзоелектрики різного призначення

У сучасній електроніці, радіотехніці, акустиці й приладобудуванні широко застосовують різні п'єзоелектрики – монокристали, п'єзокераміка, полімери, композиційні матеріали. Використання матеріалів для конкретних пристроїв (електромеханічних перетворювачів) зумовлено електричними, механічними і конструкційними особливостями різних п'єзоелектриків, а також економічними міркуваннями.

Залежно від галузі застосування п'єзоелектриків і фізичних ефектів, використовуваних у пристроях, можна виділити такі класи електромеханічних перетворювачів (див. рис. 7.7):

- перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали (пристрої, що працюють у режимі *приймання* сигналів);
- перетворювачі електричних сигналів у пружні хвилі або механічні переміщення (*випромінювальні* пристрої);
- пристрої, у яких використовується механічний *резонанс*, порушуваний у робочому елементі (кристалі або поляризованій сегнетокераміці) електричним полем.

П'єзоперетворювачі електричних сигналів (резонатори, фільтри, лінії затримки сигналів, пристрої згортки сигналів і т. ін.) поділяють на дві основні групи, що використовують відповідно *об'ємні* акустичні хвилі і *поверхневі* акустичні хвилі. У перетворювачах першої групи використовуються резонансні властивості й особливості поширення пружних хвиль в обсязі п'єзоелектрика. Перетворювачі другої групи сигналів ґрунтуються на амплітудно-фазових змінах спектрів сигналів, що відбуваються унаслідок збудження, поширення і детектування акустичних хвиль у тонкому приповерхневому шарі п'єзоелектрика – звукопровідності.

Кожна з галузей застосування ставить свої вимоги, і очевидно, що порівнювати і вибрати матеріали потрібно за деякою системою спеціалі-

зованих оцінних коефіцієнтів, що є мірою придатності цього матеріалу для відповідного призначення перетворювача. Вибирати характеристики для порівняння матеріалів можна лише для вимірюваних або розрахованих параметрів. Основні параметри п'єзоелектричних монокристалів і поляризованих сегнетокерамічних та полімерних текстур звичайно – це тензори діелектричної проникності  $\epsilon_{nm}$ , п'єзомодуля  $d_{in}$  і пружної піддатливості  $s_{i\mu l}$ .

Параметр  $k_{ij}$  характеризує п'єзоелектричний перетворювач енергії *далеко* від частоти власного акустичного резонансу п'єзоелемента і показує, яка частина механічної енергії перетворюється п'єзоелементом в електричну енергію у разі прямого п'єзо ефекту (або, навпаки, яка частина електричної енергії перетворюється в механічну в разі оберненого п'єзо ефекту). Енергія запасається п'єзоелементом у вигляді механічної (пружної) енергії або у вигляді електричної енергії зарядженого конденсатора.

Параметр  $Q_m$  – також енергетичний, але він характеризує п'єзоперетворювач *поблизу* резонансного режиму, показуючи, яка частина електромеханічної енергії втрачається в п'єзоелектрику, перетворюючись у тепло. Ця енергія, пропорційна  $1/Q_m$ , містить у собі як діелектричні втрати, пропорційні  $\text{tg}\delta$ , так і витрати пружної (механічної) енергії на внутрішнє тертя в п'єзоелектрику.

П'єзоелектричні матеріали одержують різними способами. Монокристали вирощують різними методами з розчинів та розплавів. Кераміку одержують високотемпературним синтезом із суміші оксидів або заздалегідь синтезованої шихти заданої стехіометрії. Композитні п'єзоелектрики виготовляють із суміші кераміки або кристалів з полімерами.

П'єзокераміка – найважливіший матеріал. Безпосередньо після синтезу сегнетоелектрична кераміка зазвичай не має п'єзо ефекту через неупорядкованість її доменної структури. Тому таку кераміку поляризують, нагріваючи її в сильному електричному полі. Оскільки коерцитивне поле сегнетоелектриків знижується з підвищенням температури, то домени (з однаково спрямованою спонтанною поляризацією) у нагрітому стані легко орієнтуються в електричному полі і після охолодження п'єзокераміки утворюють текстуру впорядкованих доменів, що зберігається протягом багатьох років.

П'єзомодулі п'єзокераміки полярної текстури характеризуються матрицею:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

де  $d_{33}$  – поздовжній п'єзомодуль,  $d_{32} = d_{31}$  – поперечний п'єзомодуль і  $d_{24} = d_{15}$  – зсувний п'єзомодуль текстури.

### 7.7.1. П'езоматеріали, у яких використовується прямий п'езоефект

У п'езоелектриках, використовуваних наприклад, як приймачі акустичних сигналів, необхідно забезпечити високу чутливість за низького рівня шумів. Якщо такі «п'езоприймачі» застосовують у рідких середовищах, їх називають *гідрофонами*. Їх чутливість тим вища, чим більший п'езомодуль матеріалу і чим нижча його діелектрична проникність  $\epsilon$ . Сукупність цих властивостей мають, наприклад, монокристали сульфату літію, які часто використовують у гідрофонах.

Останнім часом розроблено високоефективні кристали тетраборату літію для роботи в режимі приймання. У цьому кристалі за значенням  $\epsilon_{33} = 10$  відносно невеликий п'езомодуль:  $d_{33} = 34$  пКл/Н, однак значущий для гідрофонів модуль  $g_{33} = 0,27$  В·м/Н більший, ніж для інших п'езоелектриків. Для порівняння: п'езомодуль широко застосовуваної поляризованої п'езокераміки  $d_{33} = 450$  пКл/Н (у 13 разів більший), але значущий для гідрофонів параметр  $g_{33} = 0,03$  В·м/Н (у 10 разів менший, ніж тетраборату літію).

Значні успіхи досягнуто в створенні п'езоелектричних композитних матеріалів високої гідростатичної чутливості. Серед них варто виокремити кераміки зі структурою «корала» (макрокомпозит), у яких керамічний каркас поміщено у полімерній матриці (епоксидній або полісилоксановій), що знижує ефективну діелектричну проникність. Макрокомпозитними також є інші матеріали для гідрофонів, створені на основі тонких стрижнів поляризованої кераміки, різними способами компонованих та розміщених у твердій полімерній матриці. Ці матеріали значно перевершують за чутливістю в режимі приймання не тільки звичайну п'езокераміку, але і тетраборат літію.

Мікрокомпозитними матеріалами є п'езоелектричні ситали – текстура голчастих мікрочастин тетраборату літію або кристаликів п'езоелектрику фресноїту в склофазній матриці, одержуваній швидким ствердінням розплаву в умовах різкого температурного градієнта. У п'езоситалах параметр  $g_{33} = 0,1$  В·м/Н, якщо  $\epsilon_{33} = 10$ , і п'езомодуль  $d_{33} = 20$  пКл/Н.

Ще одним видом «гідрофонних» текстур є текстури поляризованих полімерів полівініліденфториду (PVDF), спільних полімерів (сополімерів) вініліденфториду, трифторетилену і вініліденціаніду-вінілацетату, що орієнтуються механічним розтяганням або спеціальною технологією зникнення розчинника у процесі плівкоутворення. Наприклад, у поляризованому PVDF  $g_{33} = 0,25$  В·м/Н, якщо  $\epsilon_{33} = 13$ , і п'езомодуль  $d_{33} = 30$  пКл/Н.

### 7.7.2. П'єзоматеріали, у яких використовується обернений п'єзо ефект

Такі п'єзоматеріали застосовують здебільшого для генерації ультразвуку в рідкому середовищі. Інколи такі п'єзоелектрики використовують і в контакт з твердою речовиною, у якій за допомогою п'єзо ефекту збуджуються ультразвукові або гіперзвукові хвилі.

Як випромінювачі ультразвуку в рідкому середовищі застосовують переважно п'єзокераміку з високим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку і великою механічною добротністю. Ці випромінювачі використовують в ультразвуковій гідролокації та в далекому підвідному зв'язку.

Для випромінювачів пружних хвиль у тверді середовища, що працюють до діапазону НВЧ (тобто в діапазоні гіперзвуку), застосовують здебільшого тонкі плівки п'єзонапівпровідників (оксиду цинку, сульфїду кадмію або нітриду алюмінію). У деяких випадках у діапазоні НВЧ для генерації гіперзвуку використовують також гранично тонкі пластинки ніобату літію, одержувані іонним травленням.

Урахування реальних умов експлуатації, наприклад, у режимах роботи гідроакустичних пристроїв, можливе лише за виконання конкретних інженерних розрахунків для оптимізації результату за жорстко заданих граничних умов.

Для ґрунтового оцінювання придатності п'єзоелектрика для деяких відомих матеріалів використовують такі «*коефіцієнти якості*»:

$d_{i\mu}/\sqrt{\epsilon_{i\mu}} = K_{пр}$  – характеризує ефективність у режимі приймання, тобто для перетворення механічної енергії в електричну;

$d_{i\mu}/s_{\lambda\mu} = K_{вип}$  – характеризує ефективність у режимі випромінювання, тобто для перетворення електричних сигналів у пружні хвилі.

Узявши за одиницю  $K_{пр}$  найвідоміший п'єзоелектрик кварцу, одержимо, що значення  $K_{пр}$  для п'єзокераміки у чотири рази вищі, ніж для кварцу, для кристала ніобату літію – у вісім разів для PVDF у 12 разів, а для сегнетової солі – у 25 разів. Цими даними варто керуватися під час конструювання і застосування п'єзоелектричних приймачів (датчиків).

Характеризуючи випромінювальні здатності різних п'єзоелектриків, також доцільно їх порівнювати з кварцом, вважаючи для нього  $K_{вип} = 1$ . У цьому випадку сегнетова сіль більше, ніж у 100 разів ефективніша від кварцу, а інші п'єзоелектрики перевершують кварц у 2–10 разів. Очевидно, що для випромінювачів ультразвуку в рідке середовище варто використовувати п'єзокераміку, оскільки сегнетова сіль розчинюється у воді та дуже крихка.

Якщо випромінювач – тонка плівка на поверхні твердого середовища, то, крім п'єзокераміки, доцільно використовувати нанесені випаром кристалічні плівки CdSe й інші п'єзоелектрики, технологію напилювання яких добре відпрацьовано в електроніці.

### 7.7.3. П'єзоелектричні матеріали, використovanі в режимі резонансу

Акустичний резонанс, порушуваний електричним способом за рахунок п'єзо ефекту, використовують у різних пристроях електронної техніки. П'єзоелектричні резонатори застосовують у радіотехніці вже понад 80 років. Їх основне призначення – стабілізація частоти радіотехнічних генераторів. Мініатюрні кварцові стабілізатори частоти застосовують у більшості годинників та всіх комп'ютерів.

Добротність і стабільність п'єзорезонаторів можуть бути дуже високими. Це дозволяє застосовувати їх як датчики в різних приладах (за допомогою яких виміряють тиск, прискорення, переміщення, температуру та швидкість потоків газів і рідин, визначають їх хімічний склад і т.ін.), оскільки параметри навколишнього середовища впливають на добротність і власну частоту резонатора.

Основним матеріалом для п'єзорезонаторів протягом десятиліть був і залишається монокристалічний кварц. Раніше для виготовлення резонаторів використовували природний кварц (гірський кришталь). Тепер кварц одержують штучно гідротермальним способом. Різні за конструкцією кварцові резонатори можуть перекривати діапазон частот  $10^3$ – $10^9$  Гц. У них використовують не тільки прості коливання типу «стискання-розтягання» кварцових пластинок за довжиною, шириною або товщиною, але також згинання, крутильні або зсувні коливання складних за конструкцією резонаторів.

Широту застосування кварцу зумовлено рідкісним поєднанням у ньому унікальних властивостей, що забезпечують досягнення механічної добротності до  $Q_m \sim 10^7$  і більше з наявністю ряду кристалографічних орієнтацій (зрізів), що вкрай мало змінюють резонансну частоту в експлуатаційних інтервалах температур. Сучасні кварцові резонатори забезпечують тривалу стабільність частоти до  $10^{-8}$ , а короткочасну стабільність – на два-три порядки вище. Високий рівень технології вирощування кварцу і виготовлення з нього резонаторів, зокрема мікромініатюрних (наприклад, для електронних годинників), робить його майже незамінним у пристроях стабілізації частоти і прецизійних вузькосмугових фільтрах.

На рис. 7.13 подано пояснення прямого п'єзо ефекту в кварці. Моделю структуру кварцу є шестикутник, що деформується механічно. У кварці діелектрична проникність дорівнює  $\epsilon \approx 4$ . Матрицю п'єзомодулів кварцу

$$\begin{vmatrix} 2,3 & -2,3 & 0 & 0,7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0,7 & -4,6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

наведено в одиницях виміру п'єзомодуля (пКл/Н).

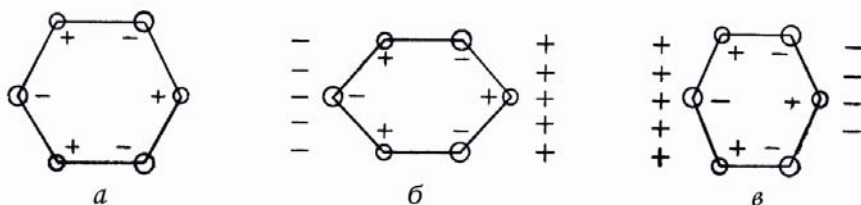


Рис. 7.13. Модель прямого п'єзоелектричного ефекту в гексагональному:  
*a* – кварцу: без деформації (поле не індукується); *б* – розтягання комірки в горизонтальному напрямі (індукується електричне поле); *в* – стискання моделі в горизонтальному напрямі (поляриність п'єзоелектричного ефекту змінюється)

Для забезпечення температурної і тимчасової стабільності робочі пластини, призначені для виготовлення кварцових резонаторів, вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю. Умовилися вісь *X* вибирати за напрямом ребра шестигранного перетину кристала (рис. 7.14, *б*). У цій орієнтації кварц виявляє поздовжній п'єзо ефект (із п'єзомодулем  $d_{11}$ ), поперечний п'єзо ефект (п'єзомодуль  $d_{12}$ ) і один з трьох можливих зсувних п'єзо ефектів (п'єзомодуль  $d_{14}$ ). Для кварцу вісь *Y* вибирають перпендикулярною до грані структурного шестикутника. У цьому разі пластинки *Y*-зрізу, як видно з матриці п'єзоефіцієнтів, можуть забезпечувати тільки зсувні коливання за рахунок п'єзомодулів  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через *Z*. Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі (*Z*-зрізи), п'єзо ефекту не мають – у матриці п'єзоефіцієнтів кварцу (наведеній вище) усі компоненти п'єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулеві.

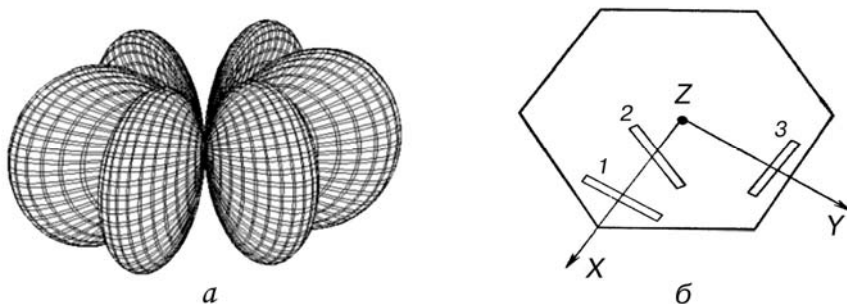


Рис. 7.14. П'єзоелектричний ефект у кварці: *a* – просторовий розподіл поздовжнього п'єзомодуля; *б* – різні зрізи в *Z* - перерізі кристала кварцу:  
 1 – *X* - зріз; 2 – термостабільний зріз  $18^\circ X$ ; 3 – *Y* - зріз

Просторовий розподіл п'єзоактивності кварцу показано на рис. 7.14, а на прикладі позовжнього модуля  $d_{11}$ . Видно, що пластинки  $X$ -зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку відповідно до п'єзомодуля  $d_{11}$ . На практиці, однак, для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом  $5^\circ$  до осі  $X$ : цей зріз позначають як  $5^\circ X$ . У спеціальних цілях застосовують також зрізи  $18^\circ X$  та ін.

У приладах звичайно найважливіше забезпечити максимальну *температурну стабільність* кварцових п'єзорезонаторів або *заданий температурний хід* їх власної частоти. Тому для різних цілей застосовують зрізи кристалів кварцу різних орієнтації. Найбільше термостабільним є  $AT$ -зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі  $X$  під кутом  $35^\circ$  до осі  $Z$ . Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений  $ST$ -зріз.

Крім кварцу, в резонаторах використовують й інші п'єзоелектрики. Майже всі вони мають нижчу механічну добротність, крім кристалів ніобату та танталату літію, тетраборату літію і берлініту, деякі зрізи яких за добротністю навіть перевершують кварц у мегагерцовому діапазоні частот. У цих кристалах до того ж набагато вищий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що забезпечило їм широке використання в ширококугових фільтрах, зокрема у фільтрах на ПАХ. Як приклад, слід указати на одержання в тетрабораті літію температурного коефіцієнта частоти (ТКЧ) –  $3 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$  за добротності  $Q_m$  понад  $10^4$ , а також виявлення в берлініті зрізу з рекордним ТКЧ – близько  $10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}$ .

З інших пристроїв, що використовують *п'єзорезонанс*, широко відомі *п'єзоелектричні трансформатори*, які дозволяють ефективно замінювати трудомісткі і не завжди допустимі за масгабаритними параметрами електромагнітні трансформатори. У них і пряме, й обернене перетворення електроенергії здійснюється у результаті використання прямого й оберненого п'єзо ефектів. Ці пристрої працюють переважно у резонансному режимі. Вперше п'єзоелектричні трансформатори були реалізовані на кафедрі мікроелектроніки в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут».

За особливостями застосування і конструктивного використання розрізняють п'єзоелектричні трансформатори напруги і струму. Найбільш загальна характеристика п'єзотрансформаторів – величина п'єзодобротності, що визначає їх ККД  $G_{31} = k_{31} Q_m$ , де  $k_{31}$  – коефіцієнт поперечного електромеханічного зв'язку;  $Q_m$  – механічна добротність за поперечних коливань п'єзоелемента.

Як робочий матеріал для п'єзотрансформаторів використовують різні види п'єзоелектричної кераміки, оскільки саме п'єзокераміка дозволяє конструктивно поєднувати в одній пластині (диски, стрижні)

обидва елементи п'єзотрансформатора (збудник і генератор). Це зумовлено технологічною можливістю диференційованого завдання орієнтації вектора п'єзоелектричної поляризації в процесі виготовлення компонентів відповідних моноблокових керамічних п'єзоелементів.

Властивості п'єзоелектриків були описані вище в припущенні строгої лінійності п'єзо ефекту. Дослідження останніх років показали, що за сильних електромеханічних впливів у кристалах спостерігаються різні *нелінійні ефекти*. Наявність лінійного і нелінійного зв'язків електричної і механічної підсистем призводить до різноманіття відгуків систем на умови зовнішнього збудження. За пружного збудження відбувається генерація пружних хвиль подвоєної і комбінаційної частот, з'являється генерація другої гармоніки – пружної й електричної – відповідно в разі електричного і пружного порушення. Спостерігається залежність швидкості поширення пружних хвиль від зовнішнього статичного впливу, залежність резонансної частоти п'єзоелектричних резонаторів від амплітуди збудливого поля. Особливої значущості п'єзоелектричні нелінійні ефекти набули в техніці ПАХ.

## **7.8. П'єзоелектричні перетворювачі енергії**

Лінійний електромеханічний перетворювач (п'єзоелектрик) широко використовують у пристроях, що в результаті оберненого п'єзо ефекту перетворюють високочастотний електричний струм або в енергію пружних хвиль, або в механічне обертання ротора двигуна, або в поступальне переміщення магнітної стрічки у відеомагнітофоні і т. ін. За допомогою прямого п'єзо ефекту механічні коливання перетворюються в електричні сигнали, які зручно аналізувати, змінювати, підсилювати тощо. П'єзоперетворювачі енергії використовують часто як обернений, так і прямий п'єзо ефект (рис. 7.7).

Одні з технічних застосувань п'єзоперетворювачів енергії традиційні і загальновідомі, другі вже впроваджуються в електронні пристрої, а треті – тільки в стадії лабораторних експериментів. Наприклад, без п'єзоадаптерів, телефонів або мікрофонів важко уявити собі сучасну електронну та радіоапаратуру. Ці елементи, різі за конструкцією, що використовують як п'єзокераміку, так і монокристали, десятки років застосовуються як у побутовий, так і в спеціальній радіотехніці. Так само широко ввійшли в побутову апаратуру п'єзобудильники, п'єзо-запальнички, п'єзосигналізатори й інші п'єзоприлади.

Менш відомі експерименти з одержання (з використанням п'єзо ефекту) електричної енергії, наприклад за рахунок енергії морських хвиль. Тут як механоелектричний перетворювач енергії застосову-



ють багат шарову тонку полімерну плівку (типу PVF<sub>2</sub>), площа якої сотні квадратних метрів. У модельному експерименті з одиничного 100-шарового не оптимізованого пакетного модуля площею 30 м<sup>2</sup> за частоти генерованого електричного струму 0,1 Гц було отримано енергію 33 Вт/м<sup>2</sup>, що відповідає ККД усього 10<sup>-3</sup> % (дані Тейлора). Із досягненням ККД 0,03% вартість однієї кіловат-години енергії «затоплених» п'езогенераторів зрівняється з вартістю однієї кіловат-години на звичайних ТЕС і АЕС, якщо вартість системи генераторів-перетворювачів і комутації не перевищуватиме традиційну. Це свідчить про істотну перспективність виходу п'езоелектричних матеріалів у «макроенергетику», що використовує як енергію океанських припливів, так і енергію вітру.

Під час переходу від полімерних п'езоелектриків до композитних матеріалів (з оптимальними характеристиками) з'явиться можливість значного підвищення ККД подібних систем, зокрема з найбільшим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку обраного виду коливань піддатливої поляризованої полімерної матриці з орієнтованими кристалами п'езоелектричного наповнювача. Проводилися також експерименти із застосуванням плівки PVDF для зануреної в морську воду п'езоелектричної припливної хвильової електростанції потужністю 1 МВт, для якої очікується зменшення вартості електроенергії порівняно з тепловими електростанціями.

Успішно досліджені імплантовані в людське тіло плівкові конвертери, що перетворюють механічну енергію дихання в електричну енергію, наприклад для приводу безупинно діючого дозатора інсуліну і т. ін. Розглянемо перспективні технічні застосування п'езоперетворювачів енергії.

**П'езоелектричні трансформатори** використовують у радіотехнічних пристроях малопотужних і малогабаритних джерел електричної енергії. Від електромагнітних трансформаторів їх відрізняє схема перетворення енергії «електрична – акустична – електрична», що зумовлює істотне спрощення конструкції п'езотрансформатора (рис. 7.15), у якому немає яких-небудь проводів або обмоток. П'езоелектрична пластинка-трансформатор у найпростішому випадку має дві пари електродів – збуджувач і генератор. Використовуючи обернений п'езоефект, збуджувач створює в пластинці механічну деформацію, що охоплює у вигляді акустичної хвилі весь об'єм п'езоелемента (п'езотрансформатори працюють у режимі акустичного резонансу). У генераторній секції п'езотрансформатора в результаті вже прямого п'езоефекту виникає змінний сигнал, гальванічним способом розділений із вхідною напругою. Загальна характеристика п'езотрансформаторів, як відомо, – це п'езодобротність, що визначає їх ККД і, у свою чергу, залежить від коефіцієнта електромеханічного зв'язку та механічної добротності конкретного п'езоелектричного матеріалу за використовуваного виду коливань.

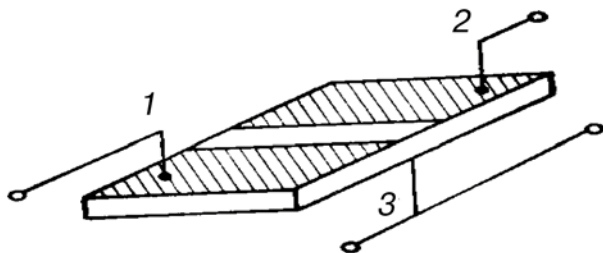


Рис. 7.15. Найпростіший макет п'єзотрансформатора:  
1, 3 – секції збудника; 2, 3 – секції генератора

Використання сучасних п'єзокерамічних матеріалів дозволяє домогтися значення коефіцієнта трансформації за напругою понад 1000, що забезпечує одержання вихідної напруги до 10 кВ. Крім режиму трансформатора напруги, ці пристрої успішно застосовуються і як трансформатори електричного струму. Класифікація п'єзотрансформаторів за робочою частотою така:

1. Низькочастотні п'єзотрансформатори на резонансну частоту  $f_p < 10$  кГц, зокрема на промислові частоти 1000, 400 і 50 Гц. Використовувані в них низькочастотні п'єзоелементи, що працюють на коливаннях вигину, біморфні та багатошарові, механічно вільні або механічно навантажені (для зменшення робочої частоти).

2. Середньочастотні п'єзотрансформатори на діапазон  $f_p = 10\text{--}500$  кГц з одношаровими або багатошаровими п'єзоелементами, що працюють на поздовжніх акустичних коливаннях основної або на вищих модах коливань.

3. Високочастотні п'єзотрансформатори на діапазон  $f_p > 500$  кГц. У них використовуються тонкі п'єзопластинки на вищих модах поздовжніх акустичних коливань по ширині, або ж багатошарові конструкції, що працюють на коливаннях по товщині п'єзоелемента.

За потужністю, переданою на навантаження, виокремлюють такі конструкції п'єзотрансформаторів:

1) малопотужні (до 1 Вт); у них використовуються одношарові п'єзоелементи з власною масою менше від одного грама;

2) середньої потужності (1–50 Вт); це однокасетні п'єзотрансформатори, що містять 1–6 п'єзоелементів;

3) великої потужності (понад 50 Вт); являють собою складені багатокасетні п'єзотрансформатори.

Питома передана потужність п'єзотрансформаторів становить 1–10 Вт/г або 15–75 Вт/см<sup>3</sup>, якщо значення ККД = 90–98 %. Відомі також конструкції комбінованих п'єзотрансформаторів, що поєднують обидва основні типи трансформаторів, але вони набагато складніші і не

набули належного поширення в техніці. Основна галузь застосування п'єзотрансформаторів – вторинні джерела електричного живлення радіоелектронних пристроїв.

**П'єзоелектричні випромінювачі** звуку та ультразвуку є частиною п'єзоелектричних перетворювачів, використовуваних для випромінювання акустичних коливань передусім у рідкі й тверді середовища. Порівняння деяких п'єзоелектриків у режимі випромінювання за коефіцієнтом ефективності  $d_{ij}/s_{ijk}$  показує безперечну перевагу п'єзокераміки як матеріалу для п'єзоелектричних випромінювачів. Розгорнуте зіставлення п'єзовипромінювачів за сукупними характеристиками дозволяє повніше оцінити п'єзоелектричні матеріали для випромінювачів щодо оптимальних умов їх використання.

Як додаткові критерії порівняння п'єзоматеріалів використовують параметр випромінювання  $k^2/\text{tg}\delta$ , що характеризує електромеханічний ККД перетворювачів, і механічну добротність  $Q_m$ , що визначає акустомеханічний ККД випромінювача за заданого навантаження.

Кристали кварцу, дигідрофосфату амонію і сегнетової солі, що застосовувалися на ранніх етапах розвитку ультразвукової гідроакустичної техніки, натепер майже цілком витиснуті п'єзокерамікою, що має вищу п'єзоелектричну ефективність, стабільність характеристик і можливість промислового виготовлення з неї п'єзоелементів складної конструкції і великих розмірів. Для запобігання надмірному розігріванню потужних випромінювачів застосовують керамічні з великою механічною добротністю і малими діелектричними втратами: ЦТС-23, ТБК-3, PZT-8. Інтенсивність випромінювання може досягати декількох ватів на квадратний сантиметр при ККД 50–90 %.

Якщо потужність випромінювача невелика і його нагрівання незначне, у режимі приймання акустичних сигналів застосовують п'єзокераміку типу ЦТС (PZT) з високими значеннями п'єзомодуля. Оцінюючи застосовність випромінювачів з п'єзокераміки для конкретних умов експлуатації, необхідно враховувати, що під час одноосового стискання вздовж осі поляризації п'єзомодулі за тиску  $10^8 \text{ Н/м}^2$  знижуються на 30–70 %, а діелектрична проникність зростає на 5–60 %. Крім того, у полях понад 1 кВ/см варто враховувати нелінійну залежність  $\epsilon_{im}$ ,  $\text{tg}\delta$  і  $d_{ij}$  від величини електричного поля.

П'єзоелектричні випромінювачі, зроблені з монокристалів, використовують у більш високочастотній області, доки не позначаться обмеження щодо міцності (за частот понад 200 МГц товщина перетворювача-випромінювача становить кілька мікрометрів). У діапазоні НВЧ використовують п'єзоелектричні випромінювачі на основі високоомних

п'єзонапівпровідників (з широкою зоною). Застосування тонкого високоомного п'єзоелектрика, що працює на резонансній частоті поздовжніх або поперечних коливань, дозволяє досягати частот до 75 ГГц. П'єзоелектричні випромінювачі цих типів використовуються переважно в акустоелектроніці – у пристроях, що працюють на ПАХ.

**П'єзоелектричні приймачі.** Зіставлення порівняльної ефективності деяких п'єзоелектриків у режимі приймання показало високу ефективність сегнетової солі та композитних матеріалів. Однак використання кристалів надвисокої чутливості (таких, як сегнетова сіль) обмежено їх низькою температурою Кюрі, малою міцністю і гігроскопічністю. Подібні недоліки (крім гігроскопічності) притаманні також і голчастим монокристалом сульфойодиду сурми. Проте ці кристали характеризуються високим п'єзоэффектом за дії всебічного тиску і становлять значний інтерес як гідроакустичні приймачі звуку (гідрофонів). Як один з матеріалів для гідрофонів застосовують композити на основі легованого сульфойодиду сурми з різними сполучними елементами. Відмінні характеристики мають п'єзоелектричні композитні матеріали спеціальної структури. Після перших зразків «ЦТС зі структурою корала» перейшли до композитів із тривимірним каркасом з п'єзокераміки, зануреним в епоксидну смолу або полісилоксановий каучук.

Розроблено також конструкції високочутливих широкоапертурних гідрофонів із плівковими робочими елементами, виготовленими з текстурованих двовимірним витягом, або ж поляризацією в коронному розряді полімерів типу полівініліденфториду і сополімерів на його основі. Застосування високочутливих п'єзоприймачів дозволило домогтися значних успіхів у візуалізації ультразвукових полів, що за підвищення робочої частоти зондувальних пучків забезпечило значне зростання роздільної здатності, зокрема в разі використання методів акустичної голографії. Прогресивне розроблення п'єзоприймачів істотно сприяло широкому впровадженню в практику (у тому числі в медичну) різних видів ультразвукової дефектоскопії й акустичного емісійного аналізу, а також кардіографії й акустичної візуалізації внутрішніх органів. Це забезпечило різке підвищення можливостей медичної діагностики щодо запобігання складним випадкам.

Одне з найбільш яскравих досягнень сучасної п'єзотехніки об'ємних хвиль – створення сканувального акустичного мікроскопа високої роздільної здатності. Це відкриває широкі перспективи неруйнівного контролю із субмікронними (аж до нанометрових розмірів) елементами. При цьому як погоджувальне середовище використовують рідкий гелій, у якому внаслідок майже нульового загасання можливе проходження гіперзвукових хвиль більше, ніж на 1мм, що дозволяє викону-

вати без ушкодження підповерхневе сканування кристалів мікросхем, які не витримують впливів пучків електронного мікроскопа, а також рентгенівського або оже-зонда.

У *п'єзоелектричних двигунах* механічні коливання п'єзопластинок перетворюються в обертальний рух ротора, тобто ніяких дровових обмоток або магнітних полів у таких двигунах немає. У радіотехнічних пристроях п'єзодвигуни застосовують у годинниках і фотоапаратах, у стрічкопротягувальному й інших механічних приводах магнітофонів та електрофонів. Їх також використовують у робототехніці. Переваги п'єзодвигунів – економічність і простота конструкції, висока стабільність ходу, здатність до миттєвого ввімкнення і зупинки, а також відсутність магнітних полів (що особливо важливо для електромеханічних пристроїв магнітного запису).

Основний матеріал для п'єзодвигунів – поляризована п'єзокераміка. Місце контакту коливної керамічної пластини з обертовим ротором виконують з твердих матеріалів (металів або металокераміки), стійких до зносу: від довговічності цього механічного контакту залежить термін служби п'єзодвигунів. У НТУУ «КПІ» розроблено різні двигуни: нереверсивні і реверсивні, з п'єзоелектричним пасивним ротором і активним статором, з п'єзоелектричним активним ротором і пасивним статором, з електричним порушенням коливань одного і двох типів.

У двигунах можуть бути порушені різні коливання: стискання-розтягання, вигину, зрушення, крутильні та радіальні коливання. Поєднання цих видів коливань дає змогу створювати велику кількість різних конструкцій п'єзодвигунів, багато з яких тільки проходять інженерну перевірку. Велике значення має розроблення більш зносостійких матеріалів, що дозволить довести ресурс п'єзодвигуна до сучасного рівня.

Існуючий рівень розроблення п'єзокерамічних, надтвердих і зносостійких матеріалів обмежує застосування п'єзодвигунів потужністю до 200 Вт. Однак аналіз параметрів цих пристроїв порівняно з електромагнітними двигунами подібних призначень однозначно вказує на істотну перспективність застосування п'єзодвигунів у сучасних електронних пристроях, включаючи системи автоматизації і побутову техніку.

*П'єзоелектричні датчики* застосовують у біомедичній техніці та «сенсоризації роботів», що інтенсивно розвиваються останнім часом. Увівши в середину кровоносної судини п'єзокатетер з оболонкою з поляризованого полівініліденфториду, вдалося реалізувати прецизійну діагностику стенозу клапанів, кардіоміопатію тощо. На основі полівініліденфториду розроблено поліфункціональний термотактильний датчик – «штучну шкіру» – для протезів і роботів. Під час використання таких датчиків

у робототехніці порівняно легко перевищуються граничні характеристики біорецепторів. Багатообіцяльні результати отримано під час лікування переломів кісток у випадку обгортання уламків кісток, що зрощуються, біморфною плівкою п'єзополімеру; спостерігається різке прискорення росту остеонів у напрямі силових ліній п'єзоелектричного поля, що прискорює видужування пацієнта.

### 7.9. П'єзоелектричні перетворювачі електричних сигналів

У п'єзоприймачах використовується прямий п'єзоэффект, а в генераторах пружних хвиль – обернений п'єзоэффект. Крім того, в електроніці й радіотехніці широкого застосування набули п'єзоелектричні перетворювачі сигналів, у яких застосовується як прямий, так і обернений ефект (див. рис. 7.2). Ці перетворювачі можуть працювати як у режимі стоячих пружних хвиль (у разі п'єзорезонансу), так і в режимі біжучих хвиль, причому в різних пристроях використовуються як об'ємні, так і поверхневі акустичні хвилі.

Досить важлива галузь застосування п'єзоелектриків – п'єзоелектричні фільтри. Фільтри на об'ємних хвилях являють собою резонансні пристрої, використовувані для селекції сигналів. За принципом роботи їх класифікують на трансфільтри і фільтри на «захопленні» енергії (рис. 7.16).

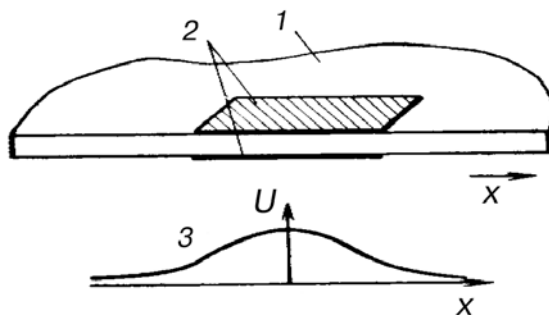


Рис. 7.16. Фрагмент п'єзофільтра на «захопленні» енергії:  
1 – кристал; 2 – електроди; 3 – розподіл амплітуди п'єзоколивань

Конструкції трансфільтрів подібні до конструкцій п'єзотрансформаторів. Їх частотний діапазон – від десятків кілогерців до десятків мегагерців і більше, хоча за більшої частоти в п'єзокераміці збільшуються діелектричні втрати. Такі фільтри (смугові або режекторні)

для пропускання забезпечують загасання сигналу менше 3 дБ, а для перекриття – понад 30 дБ. Залежно від технічних вимог до фільтра акустичні коливання в п'єзоелектричній пластинці збуджуються по ширині, довжині або товщині. Застосовують також склеювання декількох пластинок, що забезпечує порушення зсувних, згинальних або крутильних коливань.

У фільтрах, побудованих за принципом «захоплення» енергії, що також називають монолітними, електроди на п'єзоелектричну пластинку наносять так, щоб енергія механічних коливань локалізувалася тільки в піделектродній ділянці (див. рис. 7.16). Цьому сприяє обрана орієнтація зрізів монокристала або спеціальна поляризація п'єзокераміки. У піделектродній ділянці утворюється резонатор, геометричні розміри якого, поряд з п'єзомодулем діелектрика, визначають резонансну частоту і смугу пропускання п'єзофільтра. Кілька резонаторів, сформованих на одній і тій же пластині, дозволяють розширити смугу і сформувати частотну характеристику фільтра із «захопленням» енергії. Акустичний зв'язок між сусідніми резонаторами регулюється їх формою і відстанню між ними. Це дозволяє, застосовуючи сучасну планарну технологію нанесення електродів, виготовляти фільтри з різними характеристиками.

Прецизійні фільтри на «захопленні» енергії виготовляють здебільшого з термостабільного  $AT$ -зрізу монокристалічного кварцу. П'єзо-матеріалом для монолітних фільтрів в апаратурі широкого застосування (де не потрібно особливої стабільності параметрів) служить різного типу п'єзокераміка. Перспективними кристалами для високостабільних фільтрів є берлініт  $AlPO_4$ , танталат літію  $LiTaO_3$  і тетраборат літію  $Li_2B_4O_7$ . Висока термостабільність (як і кварцу) цих п'єзоелектриків та високі значення коефіцієнтів електромеханічного зв'язку дозволяють істотно поліпшити характеристики монолітних фільтрів, зокрема ширину смуги пропускання.

Для оцінювання ефективності п'єзоелектриків, використовуваних у фільтрових пристроях, необхідно розрізнити їх застосування як у широкосмугових, так і вузькосмугових фільтрах. У першому випадку матеріал повинен мати високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що залежить, у свою чергу, від значення п'єзоефіцієнта. При цьому до значень механічної добротності та зміни частоти в разі підвищення температури ставлять порівняно невисокі вимоги, обмежені припустимими змінами загасання фільтра в заданому діапазоні температур у смугі пропускання і поза цією смугою.

У другому випадку необхідно забезпечити високу добротність п'єзоелектрика зі збереженням малого або навіть нульового значення ТКЧ. Крім того, резонатори вузькосмугових фільтрів мають бути позба-

влені додаткових резонансів у досить широкій смузі поблизу основної частоти. Це ще більше ускладнює вибір орієнтації і співвідношення геометричних розмірів для цих резонаторів. Відомо, що резонансна частота пластини (стрижня) залежить від геометричних розмірів, щільності та коефіцієнта пружної піддатливості пропорційно лінійному й об'ємному коефіцієнтам матеріалу для відповідного виду коливань. Геометричні розміри змінюються залежно від температурного розширення, що зазвичай на два-три порядки менший від температурних коефіцієнтів пружних постійних. Тому величина зміни частоти в разі підвищення температури, або ТКЧ, переважно визначають значеннями температурних коефіцієнтів пружної піддатливості. Установлено, що зрізи з нульовим значенням ТКЧ можна отримати в кристалах, що мають різні знаки коефіцієнтів  $s_{\lambda c}$ .

У ширококугових п'єзоелектричних фільтрах успішно використовують кристали танталату літію і почасти берлініту з істотно більшим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку, ніж кварц, за наявності зрізів з нульовими ТКЧ і високою механічною добротністю. Широкому застосуванню кристалів тетраборату літію перешкоджають труднощі технології їх вирощування.

**Поверхневі акустичні хвилі в п'єзоелектриках.** Акустоелектроніка, починаючи з 60-х років, стала одним з найрозвиненіших напрямів у техніці перетворення й аналогової математичної обробки радіосигналів у широкому діапазоні частот і реальному масштабі часу. Акустоелектроніка обумовлена особливостями поширення звуку (порівняно зі швидкістю світла) і низьким загасанням ультразвуку у високодобротних монокристалічних коливальних системах. Найбільшого розвитку останнім часом набули акустоелектронні пристрої, використовувані у пристроях на ПАХ, а також в радіоелектроніці, автоматичі, телебаченні та зв'язку. Питання техніки і теорії ПАХ докладно розглянуто в науковій літературі. У межах цього видання обмежимося короткою характеристикою основних галузей застосування пристроїв на ПАХ, відомостями про найважливіші властивості найбільш використовуваних у них матеріалів і оцінюванням імовірних тенденцій подальшого розвитку. Основні елементи акустоелектронних радіокомпонентів – перетворювачі ПАХ і елементи акустичного тракту.

Перетворювачі ПАХ – це передусім електродні перетворювачі періодичного (однофазні) або зустрічно-штиркового типу (двофазні). Їх виготовляють методами фотолітографії, і вони забезпечують роботу пристроїв на ПАХ у діапазоні  $10^6$ – $10^9$  Гц (рис. 7.17). Робота електродних перетворювачів ґрунтується на порушенні в п'єзоелектричному кристалі пружних деформацій унаслідок п'єзо ефекту, створеного додаванням до



системи електричних полів, що змінюються у просторі й часі. Ці пружні деформації поширюються від електродних ґраток у вигляді поверхневих і об'ємних хвиль і супроводжуються змінним електричним полем. Варіювання параметрів перетворювачів створює одну з можливостей керування параметрами пристроїв.

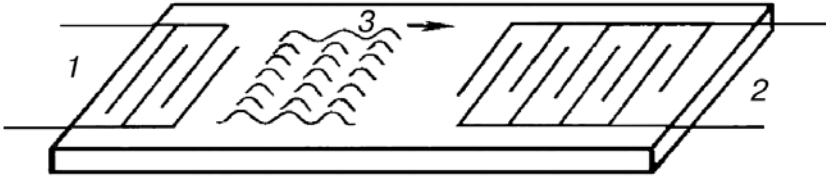


Рис. 7.17. Принципова схема фільтра на ПАВ: 1 – гребінчастий збудник ПАВ; 2 – вихідна гребінка; 3 – схематичне зображення цугу поверхневих хвиль

До елементів акустичного тракту належать перевипромінювачі та відбивачі ПАХ, акустичні хвилеводи, лінзи та інші елементи, використання яких у сукупності дозволяє синтезувати пристрої із заданими характеристиками. Типовими перевипромінювачами ПАХ є односпрямовані багатосмугові і двоспрямовані зустрічно-штирові відгалужувачі. Конструктивні варіанти виконання цих елементів акустичного тракту різноманітні і продовжують безупинно розвиватися.

Одними з перших розроблені і відносно широко застосовуються різні типи ліній затримки електричних сигналів: лінії з фіксованою затримкою і лінії з регульованою затримкою, багатовідвідні та дисперсійні лінії. Кожний з типів ліній затримки сигналу має свої галузі застосування (їх подано в спеціальній літературі).

Із пристроїв на ПАХ широко використовують різні смугові фільтри. Наприклад, телевізійні фільтри проміжної частоти випускаються в кількості мільйонів штук за невисокої вартості. Смугові фільтри на ПАХ широко використовують у діапазоні частот 0,1–4 ГГц, тобто перекривають метровий і дециметровий діапазони за досить широкого діапазону відносної смуги пропускання, що в разі потреби змінюється у межах 0,01–100 %. При цьому внесені фільтром втрати енергії досить малі через ослаблення відбитих сигналів. Це лише загальна оцінка ситуації. У кожному конкретному випадку розробники пристроїв повинні вибирати оптимальні параметри. Сучасний рівень розрахунку конструкцій приладів і технологічні можливості виробництва використовуваних матеріалів дозволяють успішно вирішувати ці завдання, включаючи

проектування і використання резонаторів на ПАХ, що успішно конкурують з інтегральними (монолітними) п'єзоелектричними фільтрами.

Ще одна група елементів тракту оброблення сигналів – акустичні трансформатори, розгалужувачі й суматори сигналів, акустичні фазообертачі й акустичні атенуатори. Ці пристрої використовують в багатофункціональних пристроях обробки сигналу для виконання найбільш поширених операцій, відображених у їх назвах, тобто енергетичне узгодження в тракті поширення сигналів, їх розгалуження і підсумовування, а також задані зміни амплітуди і фази сигналів. Такі переваги пристрою на ПАХ перед звичайними радіокомпонентами, як висока технологічність і відтворюваність характеристик за малого власного енергоспоживання, зумовили посилену увагу до розширення можливостей їх використання.

Сукупність наведених елементів акустоелектронних трактів забезпечила можливість створення багатофункціональних пристроїв обробки сигналів. До таких пристроїв належать, наприклад:

- багатоканальний преселектор, виконаний на звукопроводі з ніобату літію;

- адаптивний багатоканальний фільтр, що здійснює вибірку змін амплітуд складового сигналу;

- режекторний фільтр зі змінною частотою і глибиною режекції;

- узгоджувальні фільтри модульованих за фазою або частотою сигналів, зокрема використовувані для досягнення високих коефіцієнтів стиснення сигналу за високого рівня пригнічення бічних пелюсток.

Один з перспективних напрямів розвитку техніки пристроїв на ПАХ – розроблення генераторів сигналів. При цьому власні частоти ПАХ генераторів, виготовлених методами оптичної фотолітографії, можуть досягати 4 ГГц, а в разі використання електронно-променевої і рентгєнівської технології – 3 ГГц, що зовсім недоступно для кварцових резонаторів на об'ємних хвилях. При цьому вдається реалізувати ПАХ резонатори з ТКЧ близько  $10^{-6}$  і більше.

Особливе місце посідають пристрої згортки і кореляції сигналів на ПАХ, які використовують акустичну нелінійність п'єзоелектрика, що виникає в системі «п'єзоелектрик – напівпровідник». Конвольверкорелятори на ПАХ успішно застосовують у радіолокації й автоматиці для оброблення великих потоків інформації в реальному масштабі часу.

Заслугує на увагу і застосування в техніці записування сигналу телебачення зі звуковим супроводом за допомогою ПАХ рекордера. Як рекордер використовують тригранну пірамідальну голку з ніобату літію з площею вершини  $10 \text{ мкм}^2$  і системою зустрічно-штирових перетворювачів на гранях піраміди. Густина потужності, що досягається на кінці голки, досягає  $12 \text{ кВт/см}^2$ . Запис здійснюється поєднанням трьох механізмів:

розігрівом кінця голки високою концентрацією енергії ПАХ з наступною передачею її в термопластичне середовище для запису поряд з механічними деформаціями матеріалу коливною голкою. Зміщення кінця голки з ніобату літію, збудженої на частоті 7,2 МГц, становить 100 нм, що забезпечує записування відеосигналу і квадрофонічний звуковий супровід. Успішно випробовано й дюралеву голку з напиленими на неї ПАХ перетворювачами з оксиду цинку.

Сучасний рівень розроблення і використання основних матеріалів акустoeлектроніки, вироблених серійно або підготованих для цього, досить високий. До стадії масового виробництва доведено ще порівняно невелику кількість матеріалів з оптимально поєднаними потрібними для практичного застосування властивостями.

Створено шаруваті системи типу «п'єзоелектрик з оптимальними ПАХ властивостями» на підкладці з напівпровідника або високоякісного діелектричного кристала. Слід відзначити перспективність для розроблення ПАХ структури нітриду алюмінію на лейкосапфірі. Становлять інтерес також виявлення екстремально низького загасання акустичних хвиль на 9,4 ГГц у нелінійно-оптичному кристалі, створеному на основі  $YAl_3V_4O_{12}$  і значне (на 20%) зменшення швидкості звуку в оптичних хвилеводах з ніобату літію, що одночасно стають акустичними хвилеводами. Значно поліпшені характеристики ПАХ резонаторів на *ST*-зрізі кварцу: вони наближені до звичайних об'ємних резонаторів на *AT*-зрізі з підвищенням верхньої границі частот для ПАХ до 5 ГГц. Досягнуті характеристики ПАХ кварцових резонаторів хоча й уступають показникам класичних резонаторів на об'ємних коливаннях, але задовольняють більшість вимог практики за масагабаритного виграшу і кращої технологічності.

**Очікувані тенденції щодо розроблення матеріалів для пристроїв на ПАХ.** Найперспективніші тенденції щодо розроблення пристроїв на ПАХ – роботи із шаруватих структур «п'єзоелектрик – напівпровідник», що дозволили створити цілком інтегральні акустoeлектронні пристрої, зокрема епітаксціальні прилади із зарядовим зв'язком, добре сумісні з пристроями інтегральної оптики. Необхідно відзначити також успішне розроблення широкосмугових фільтрів, що перебудовуються, на ПАХ для волоконно-оптичних ліній зв'язку. Значний інтерес для ліній зв'язку становлять роботи з освоєння акустооптичної взаємодії в хвилеводах середнього інфрачервоного діапазону.

Виявлено нові фізичні механізми, наприклад, нелінійну взаємодію ПАХ в п'єзодіелектриках із вторинними електронами, що істотно підвищує нелінійність у шаруватій системі «п'єзоелектрик – напівпровідник». Використання цього типу взаємодії дозволило візуалізувати процес згор-

тки, відкривши перспективу створення нового класу приладів на ПАХ з оптичним виходом. Показано також можливість низькопорогового параметричного збудження звуку НВЧ діапазону в непьезоелектричних твердих тілах, побудованих на електрострикційній нелінійності деяких діелектриків, що створює умови для подальшої мікромініатюризації електронних пристроїв і доводить доцільність розширення робіт у галузях електрострикційних матеріалів.

Значний інтерес становить використання зарядових ґраток у шаруватих структурах «пьезоелектрик–напівпровідник». Ці ґратки можна перебудовувати; вони високотехнологічні, знаходять застосування в приладах з відбивними структурами. Успішно розв'язуваними матеріалознавчими завданнями можна вважати роботи зі створення дешевих епітаксіальних структур типу оксиду цинку на склі, а також з керування швидкістю звуку і її температурним змінюванням за допомогою програмного легування активної матриці або регульованого механічного напруження.

Слід також відзначити відкриття пружних канальних хвиль у полікристалічних сегнетоелектриках, що істотно розширили смугу перебудови частоти п'єзокерамічних фільтрів завдяки аномально низьким значенням коерцитивних полів і діелектричної проникності поверхневих шарів п'єзокераміки, що зумовлюють підвищену крутість керування і нелінійності пружних констант.

Особливо актуальні такі завдання забезпечення розвитку акустоелектроніки, зокрема створення:

- матеріалів для пристроїв на ПАХ з параметром  $k \geq 0,1$  за робочих частот до 10 ГГц і більше, що завдяки прогресивному розвитку субмікронної літографії (фоторентгено-електронолітографії) – сухої вакуумної ультрафіолетової літографії – забезпечує різке поліпшення характеристик універсально застосовних пристроїв функціональної електроніки на ПАХ;

- матеріалів для акустоелектроніки з польовим керуванням швидкістю звуку в межах 0,05–0,10 від номінальної швидкості, що істотно розширює функціональні можливості багатоканальних радіоелектронних пристроїв обробки великих і надвеликих (терабітних) потоків інформації в реальному масштабі часу;

- матеріалів високої акустоелектронної і акустооптичної ефективності як «швидких» (тетраборату літію, нітриду алюмінію, лонсдейліту, метаборату барію), так і «повільних» (типу полігалогенідів талію, кордеєриту, елісіту, селеніду талію-срібла).

Що стосується мікрохвильових пристроїв субміліметрового діапазону, то особливу увагу приділяють квазінерозривній імпульсній лазерній термопружній генерації ПАХ у спеціально підібраних середовищах з ультранизьким загасанням гіперзвуку.

Досягнення розглянутих і багатьох інших технічно витончених результатів стало можливим завдяки таким чинникам:

- були розроблені й удосконалюються процеси синтезу вихідних речовин і шихтових матеріалів із заданою стехіометрією і гранулометриєю (включаючи форму і характеристики поверхні прекурсорів);

- продовжує удосконалюватись і широко застосовуватись технологія кераміки гарячого й ізостатичного пресування;

- відбувся істотний прогрес в автоматизації процесів вирощування кристалів;

- різко поліпшились процеси формування робочих елементів, таких, як прецизійна розмірна обробка, іонна, електронна і лазерна обробка, літографія субмікронної здатності, спеціальні методи текстурування, поляризації і монодомінації і т. ін.

### **7.10. Електрокерований п'єзо ефект і актюатори**

П'єзоелектричні кристали, п'єзокераміка і текстири набули важливого технічного застосування в радіотехніці, електроніці та приладобудуванні як функціональні елементи різного призначення. Нові функціональні можливості для п'єзоелектричних пристроїв виникають, коли основними параметрами п'єзоелектрики можна керувати за допомогою електричного поля. Особливий випадок такого керування – електричне індукування п'єзо ефекту в неп'єзоелектричних речовинах.

*Електрокеруваному й електроіндукованому п'єзо ефекту в останнє десятиліття було присвячено чимало праць. До них наближені дослідження і розробки, присвячені безгістерезисному керуванню механічною деформацією, що стає можливим в керувальному електричному полі в результаті п'єзо ефекту або електрострикції (див. рис. 7.11). Відповідні пристрої (мікропозиціонери) досить перспективні для застосування в системах адаптивної оптики й інших електромеханічних приладів.*

Очевидним застосуванням п'єзо ефекту, порушуваного зовнішнім електричним полем, є можливість перебудови фільтрів об'ємних і поверхневих хвиль. Електрокеровані фільтри об'ємних хвиль можна застосовувати в частотних і фазових модуляторах, параметричних підсилювачах для реалізації нових радіотехнічних пристроїв. У матеріалах, застосовуваних для таких фільтрів, електромеханічний зв'язок, п'єзомодуль і добротність змінюються в керувальному електричному полі. Для електричного керування п'єзособластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п'єзоелектриках (кварц, дигідрофосфат калію, силікосиленіт) за допомогою електричного керуван-

ня коефіцієнтами пружності (твердості) кристала. Через великі власні внутрішні поля п'єзоелектриків цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, перебудувати частоту п'єзорезонатора на декілька сотих часток відсотка (рис. 7.18, *a*). Проте завдяки високій добротності таких п'єзоелектриків, як кварц або ніобат літію, цей ефект перебудови набуває технічного застосування, наприклад у ПАХ конвольверах.

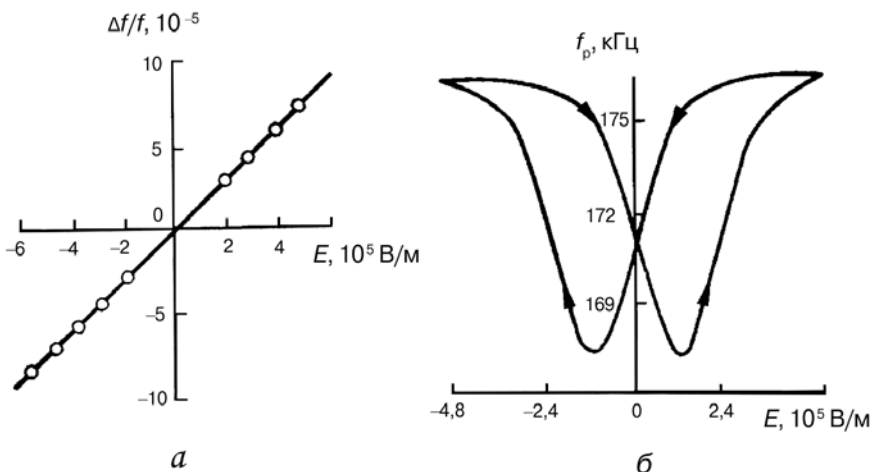


Рис. 7.18. Електрична перебудова частоти п'єзорезонатора:  
*a* – танталат літію; *б* – п'єзокераміка типу ЦТС

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки за допомогою впливу на доменну орієнтацію. Керувальне поле змінює як швидкість, так і загасання звуку, що спричиняє електричну перебудову частоти п'єзорезонаторів з кераміки на десятки частки відсотка (рис. 7.18, *б*). Електричне керування п'єзо ефектом у сегнетокераміці вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкодією, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку істотно змінюється в електричному полі і його загасання.

3. Індукування електричним полем п'єзо ефекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика в нецентросиметричну, викликаючи п'єзоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати й у цьому випадку частоту п'єзорезонатора з електроіндукованим п'єзо ефектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для високополяризованих діелектриків типу рутилу або титанату кальцію можлива електрична перебудова на десятки частки відсотка.

4. Електроіндукований п'єзоэффект у параелектриках частковий, але важливий випадок наведеного електричним полем п'єзоэффекту в неполярних діелектриках. У параелектриках електричне керування частотою п'єзорезонаторів досягає декількох відсотків, на два порядки перевищуючи частотну перебудову резонаторів із класичних п'єзоелектричних кристалів і на порядок – частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнетоп'єзокераміки (рис. 7.19).

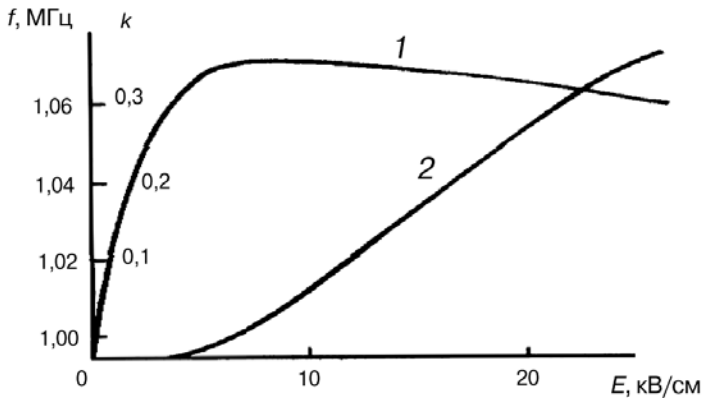


Рис. 7.19. Електроіндукований п'єзоэффект у параелектрику: 1 – зміна наведеного електричним полем коефіцієнта електромеханічного зв'язку; 2 – керування електричним полем частотою п'єзорезонатора

Відмінна ознака електроіндукованого п'єзоэффекту – можливість появи п'єзоактивності (зокрема, п'єзорезонансу) тільки в момент увімкнення електричної керувальної напруги. Отже, якщо в п'єзокристалах і сегнетоп'єзокераміці електричне поле лише змінює величину ефекту (зрушуючи частоту п'єзорезонансу), то в параелектриках (як і в інших неполярних діелектриках) без поля п'єзоактивність просто не виникає. У керувальному електричному полі коефіцієнт електромеханічного зв'язку залежно від поля змінюється в широких межах ( $k = 0-0,5$ ), визначаючи можливість розроблення нового класу керованих п'єзоелектричних пристроїв.

Електричне керування п'єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відрізняється відсутністю гістерезису і високою швидкодією (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї ж причини добротність параелектричних резонаторів велика, оскільки в їх радіочастотному діапазоні не

буває дисперсії діелектричної проникності, як і акустичних втрат, зумовлених рухом доменних стінок. Для електричного керування п'єзо-ефектом доцільно використовувати параелектрики, розроблені для нелінійних пристроїв НВЧ, щоб розширити частотний діапазон застосування п'єзорезонаторів і динамічний діапазон перебудови частоти. Крім того, НВЧ параелектрики, у яких спостерігаються параметричні ефекти і використовуються в діапазоні НВЧ, дозволяють одержувати й акустичні параметричні ефекти.

Так само, як і в сегнетоп'єзокераміці, п'єзоэффект у параелектриках спричиняється *лінеарізованою електрострикцією*. Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = QP^2 + Q'P^4 + \dots$$

У порівняно невеликих електричних полях досить обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: першу ( $P_{\kappa}$ ), індуковану керувальним полем, що призводить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і другу ( $P_{\sim}$ ), індуковану полем  $E_{\sim}$ , що збуджує п'єзорезонанс:

$$x = Q(P_{\kappa} + P_{\sim})^2 = QP_{\kappa}^2 + 2QP_{\kappa}P_{\sim} + QP_{\sim}^2.$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що  $P_{\kappa} \gg P_{\sim}$ , останнім членом у виразі (7.15) можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація  $P_{\sim}$ , що збуджує п'єзорезонанс, є швидкозмінною порівняно з  $P_{\kappa}$  (частота зміни  $P_{\sim}$  зазвичай набагато вища від частоти керувального поля). У цьому разі деформацію параелектрика, зумовлену  $P_{\kappa}$ , можна вважати постійною ( $x = QP_{\kappa}^2$ ). Таким чином, електрострикція у змінному полі лінеаризується і її можна подати як п'єзоэффект:

$$x = 2QP_{\kappa}P_{\sim} = dE_{\sim},$$

де  $d$  відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією  $Q$ . Виражаючи поляризацію через напруженість електричного поля, з урахуванням того, що в параелектриках  $\epsilon > 1$ , маємо

$$P_{\kappa} = \epsilon_0(\epsilon - 1)E_{\kappa} \approx \epsilon_0\epsilon E_{\kappa};$$

$$P_{\sim} = \epsilon_0(\epsilon - 1)E_{\sim} \approx \epsilon_0\epsilon E_{\sim};$$

$$x_{\sim} = dE_{\sim} \approx 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2 E_{\kappa}E_{\sim}.$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоэффект, через  $E_{\kappa} = E$ , для п'єзомодуля маємо

$$d = 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2 E. \quad (7.16)$$



Резонансну частоту п'єзорезонатора  $f_p$  визначають його розмірами і швидкістю поширення пружних хвиль у матеріалі: акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині довжини пружної хвилі. Електрична перебудова п'єзорезонатора  $\Delta f$  відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль  $v_0$  змінюється в керувальному полі на деяку величину  $\Delta v$  (при цьому електрострикційним змінюванням розмірів п'єзорезонаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параелектрика в електричному полі не перевищує  $10^{-4}$ ). Отже, відносну електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку:

$$\Delta f/f = \Delta v/v.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керувальному електричному полі з'являється й електромеханічний зв'язок. Коефіцієнт зв'язку визначають змінюванням швидкості пружних хвиль в електричному полі:

$$k = 2\Delta v/v_0 + (\Delta v/v_0)^2. \quad (7.17)$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль  $d$ , щільність – через  $\rho$ , пружні постійні та діелектричну проникність – через  $\epsilon$ :

$$k^2 = d^2(v + \Delta v)^2 \rho / \epsilon_0 \epsilon. \quad (7.18)$$

Параметри цього рівняння залежать від напруженості керувального поля. Залежність  $k(E)$  для параелектриків показано на рис. 7.20. Виражаючи параметри рівнянь (7.17) і (7.18) через електричне поле з урахуванням нелінійної залежності діелектричної проникності  $\epsilon(E) \approx \epsilon(T)[1 + 3\beta\epsilon_0^3\epsilon^3(T)E^2]^{-3}$ , одержуємо

$$k^2 = AE^2/[1 + (3\beta\epsilon_0^3 - A)E], \quad (7.19)$$

де  $A = 4\rho v_0^2 Q^2 \epsilon_0^3 \epsilon^3$ ,  $\beta$  – коефіцієнт при четвертому степені поляризації в розкладанні Ландау, зумовлений виразом (6.3). Рівняння (7.19) пояснює експериментальні дані за залежністю  $k(E)$  як для «м'якого», так і для «твердого» параелектрика.

Відзначимо, що  $k^2 \sim \epsilon^3$ , отже, найбільш ефективно керування п'єзоэффектом можна очікувати в параелектриках великої діелектричної проникності  $\epsilon$  (діелектрична нелінійність  $N$ , обумовлена формулою  $N = \epsilon^{-1} \partial \epsilon / \partial T$ , цих матеріалів також пропорційна  $\epsilon^3$ ). Важливо також те, що  $k \sim Q$ , тобто для електроакустичних пристроїв перспективні матеріали з високою електрострикцією.

У випадку керування частотою п'єзрезонаторів варто врахувати, що електромеханічний зв'язок залежить не тільки від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзрезонатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу «м'яких» параелектриків підвищується з ростом поля і ця частота «твердих» параелектриків у разі невеликого поля знижується. Річ у тім, що до зміни швидкості звуку в електричному керувальному полі приводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, що підвищує швидкість звуку і частоту п'єзрезонатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електроіндукований п'єзоэффект, крім електричної перебудови п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ( $k \sim \varepsilon^{3/2}$ ), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з  $\varepsilon \approx 10^4$  (тобто параелектрики поблизу ФП і сегнетоелектрики з розмитим ФП). З аналізу виразу (7.15) випливає, що в разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів  $E_k$  й  $E_{\omega}$ , що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної й акустичної **нелінійностей** в параелектриках можна одержувати також модуляцію, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Як приклад на рис. 7.20 показано можливість збудження й частотного зсуву резонансу, а також часткової перебудови характеристики в п'єзоелектричному фільтрі, виготовленому з параелектричної кераміки. Поки немає керувального електричного поля на п'єзоелектричному фільтрі, акустичного резонансу в ньому теж немає і коефіцієнт передачі дорівнює нулеві. Резонанс з'являється тільки на час увімкнення керувального поля. Більше того, залежно від величини керувального електричного поля можлива і перебудова центральної резонансної частоти фільтра до 3% (у полі  $10 \text{ кВ/см} = 1 \text{ В/мкм}$ ). Швидкість збудження резонансу зовнішнім полем і керування частотою фільтра може перевищувати частоту  $10 \text{ кГц}$ .

Важлива властивість діелектриків, що мають велику електрострикцію, – це можливість одержання електрично керованих механічних деформацій. Відносна деформація  $\Delta/l$  у сильних електричних полях у п'єзо- і електрострикційній кераміці може досягати  $10^{-3}$  (рис. 7.21), причому електромеханічні елементи, зазвичай з'єднані в батареї для зниження керувальної напруги, можуть розвивати значні зусилля (до декількох

тонн). Такі мікропозиціонери – пристрої з електрично керованим механічним зміщенням – використовують у системах оптичного зв'язку й оптичному приладобудуванні, оскільки електрично керовані механічні зрушення порівнянні або навіть перевищують оптичну довжину хвилі. Зокрема, вони незамінні для розроблення багатоелементних орбітальних телескопів з апертурою в десятки метрів.

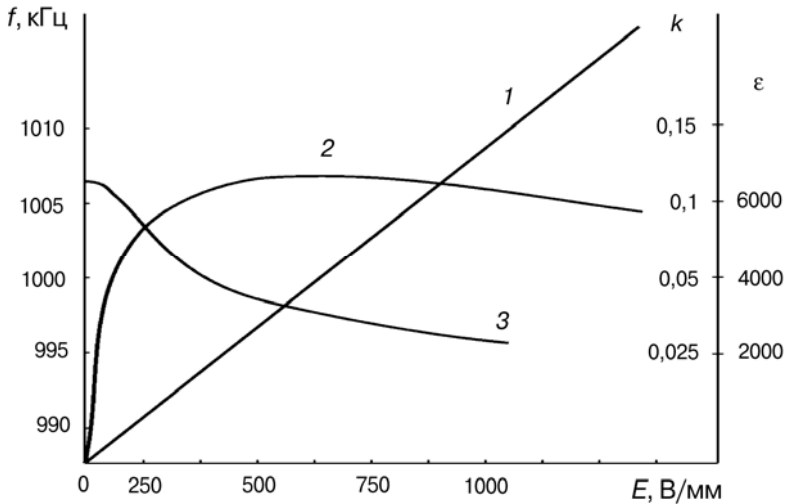


Рис. 7.20. Характеристики електрично керованого п'єзокерамічного фільтра на основі електрострикційної кераміки  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ; залежно від керувального поля:  
 1 – резонансної частоти; 2 – коефіцієнти електромеханічного зв'язку;  
 3 – діелектричної проникності кераміки

На відміну від п'єзокераміки, у якій електромеханічна деформація відбувається з помітним гістерезисом (рис. 7.21, *а*), електрострикція в параелектриках не має гістерезису, а в сегнетоелектриках з розмитим ФП (рис. 7.21, *б*) деформація супроводжується незначним гістерезисом. При цьому останні вирізняються досить широким температурним діапазоном (параелектричний елемент стабільно працює тільки в разі стабілізації його температури).

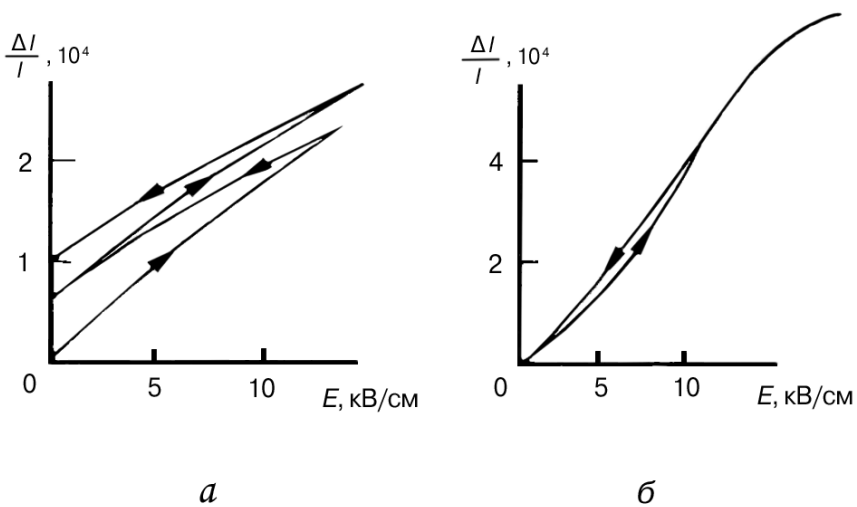


Рис. 7.21. Порівняння п'єзоелектричної деформації в сильному електричному полі в п'єзокераміці типу ЦТС (а) і електрострикційній кераміці з розмитим ФП (б)

## 8. Піроелектрики та електрети

Електрична поляризація деяких діелектриків може довго існувати без прикладання зовні електричного поля. Цей поляризований стан може бути як енергетично вигідним (стабільним і досить стійким до зовнішніх впливів), так і метастабільним (порушеним). У першому випадку поляризацію називають спонтанною, а в другому – залишковою.

Теплова енергія спонтанно поляризованих діелектриків може безпосередньо перетворюватися в електричну енергію за рахунок *піроелектричного ефекту*, тобто через змінювання власної поляризації діелектриків у процесі нагрівання або охолодження. Отже, піроелектрик, як і п'єзоелектрик, являє собою *тверdotільний перетворювач енергії*, тільки п'єзоелектрик – це електромеханічний (або, навпаки, механоелектричний) перетворювач, а *піроелектрик* – теплоелектричний (або електротепловий).

Таке перетворення енергії у твердому тілі можливе тільки в тому разі, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) електрично *поляризований*. Однак ця поляризація без зовнішніх впливів ніяк не виявляється. Річ у тім, що за незмінної температури «власна» (спонтанна) поляризованість звичайно цілком скомпенсована електричними зарядами, що осідають на поверхні полярного діелектрика або на електродах. Власна (внутрішня) поляризація піроелектрика виявляє себе тільки в разі динамічної (тимчасової) зміни зовнішніх умов. **Зміна** механічних напружень приводить до п'єзоелектричної поляризації полярного діелектрика. Піроелектрична поляризація виявляється в разі зміни температури полярної речовини.

Підвищення або зниження температури полярного діелектрика змінює інтенсивність теплового руху частинок у ньому, змінюючи при цьому як орієнтацію полярних молекул, так і відстань між ними, а отже, й спонтанну поляризованість. Унаслідок цього на поверхні полярного діелектрика з'являються не скомпенсовані електричні заряди. Якщо піроелектричний елемент підключений до «навантаження» (наприклад, до вхідного опору підсилювача), то через цей опір проходить *піроелектричний струм*. Якщо кристал розімкнений, на ньому з'являється *піроелектрична напруга*. Однак, якщо згодом температура піроелектрика надалі не змінюється, то піроелектричний струм (або піроелектричний потенціал) поступово зменшується.

Піроелектричний ефект описували ще в стародавніх наукових працях (зокрема, згадувався близько 2000 років тому грецьким філософом Плінієм). Спостерігали цей ефект у напівкоштовному мінералі *турмаліні* (згодом такі кристали були названі «електричними»). Термін

«піро-» походить від грецького слова «вогнь», оскільки ефект виявляв себе під час нагрівання турмаліну на вогні. За такого нагрівання на поверхні кристала з'являлися електричні заряди, що супроводжувалося звуками потресування – електричними розрядами. Більше того, спостерігалось притягання нагрітим турмаліном будь-яких дрібних частинок. Сучасні вимірювання показали, що зміна температури лише на 10 °С зумовлює появу на тонкій (~ 1 мм) пластинці кристала турмаліну електричного потенціалу близько 1 кВ. При цьому турмалін – порівняно слабкий піроелектрик. У піроелектричному кристалі, який має високий пірокоефіцієнт, можна викликати електричний пробій навіть незначним нагріванням його рукою.

Як *електричне явище* піроелектричний ефект був кваліфікований близько 200 років тому Епінусом. Однак основні аспекти симетрії і фізичний механізм піроелектричного ефекту були описані тільки на початку двадцятого століття Фогтом. Крім кристалів групи турмаліну, поява «електричного відгуку» зі зміною температури спостерігалась в кварці, у якому немає векторного полярного електричного моменту (кварц – *не* піроелектрик, але *п'єзо*електрик). «Піроелектричний ефект в кварці» отримав пояснення тільки близько 10 років тому, коли було встановлено, що «штучну піроелектрику» можна виявити за певних граничних умов у всіх *п'єзо*електричних класах кристалів як наслідок штучно створеної дисиметрії.

Як серед мінералів, так і серед штучно синтезованих кристалів піроелектрики трапляються порівняно рідко. До піроелектриків-мінералів належать здебільшого турмаліни (алюмоборосилікати типу  $\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{B}_3\text{Si}_6(\text{OON})_{30}]$  з різними домішками), а до синтетичних піроелектриків – сульфат літію ( $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ніобат літію  $\text{LiNbO}_3$ , виннокислий калій ( $\text{K}_4\text{C}_8\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) та ін. Піроелектриками є всі широкозонні напівпровідники типу  $A^{II}B^{VI}$  ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$  та ін.), але піроелектричний ефект у них зазвичай невеликий. Цікаво відзначити, що піроелектриком є також кристалічний цукор ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), використовуваний в гомеопатичних ліках.

Усі сегнетоелектрики – це потенційні піроелектрики, оскільки вони спонтанно поляризовані. Для того щоб використовувати сегнетоелектрик як піроелектричний елемент, його потрібно монодоменізувати. Інакше піроелектричний ефект, зумовлений безліччю по-різному орієнтованими сегнетоелектричними доменами, взаємно компенсуються. Монодоменізувати сегнетоелектрики можна різними способами, включаючи температурну поляризацію (аналогічну поляризації *п'єзо*кераміки). Сучасна технологія одержання піроелектричних кристалів-сегнетоелектриків звичайно використовує такий спосіб вирощування кристала, за якого відразу забезпечується його монодоменна структура.

Близько 30 років тому піроелектрики почали застосовувати в електроніці як унікально чутливі *неохолоджувані датчики температури* (сенсори) і в ПЧ детекторах теплового випромінювання. Порівняно з напівпровідниковими сенсорами температури піроелектричні сенсори мають переваги, зокрема:

- працюють за кімнатних температур (неохолоджувані термодатчики);
- мають широкий частотний діапазон чутливості;
- піроелектричні матеріали економні (не потребують високої чистоти).

Технічні застосування стимулювали швидкий розвиток фізики піроелектрики, а також піроелектричного матеріалознавства. Синтезовано і досліджено десятки нових піроелектриків, причому багато з них уже набули широкого технічного застосування.

### 8.1. Визначення піроелектричного ефекту

Пірофект зазвичай зумовлюється температурною зміною *спонтанної* (самовільної) *поляризації полярних кристалів*, однак подібний ефект можна штучно індукувати у *будь-яких твердих діелектриках*, якщо до них прикласти ззовні електричне поле. У п'єзоелектричних кристалах *штучний пірофект* можна викликати й без прикладання зовнішнього електричного поля, створивши спеціальні граничні умови для *п'єзопіроелемента*, який нагрівається, наприклад, частковою заборону його термічної деформації.

Без зовнішнього електричного поля і механічних впливів зміна поляризованості з підвищенням температур можлива тільки в тих кристалах, де ця поляризованість існує спонтанно:  $P_c$ . Так, у нормальних умовах (поблизу температури 300 К) спонтанна поляризованість спеціально синтезованих піроелектричних кристалів становить: у ніобаті літію  $P_c = 100$  мкКл/см<sup>2</sup>, у сульфаті літію  $P_c = 6$  мкКл/см<sup>2</sup>, у виннокислому калії  $P_c = 80$  мкКл/см<sup>2</sup>. Спонтанна поляризованість природного кристала турмаліну – 17 мкКл/см<sup>2</sup>.

Піроелектрика, як і п'єзоелектрика, визначається особливостями симетрії кристалів. Якщо для прояву п'єзоелектричних властивостей неодмінною умовою є відсутність центра симетрії в структурі кристалів, то піроелектричний ефект можливий лише в тих кристалічних структурах, які мають особливий елемент симетрії – *полярну вісь*. Саме ця вісь, вочевидь, забезпечує ацентричність полярного кристала, тому будь-який піроелектрик повинен мати й п'єзоелектричні властивості (але не навпаки). Із 20 п'єзоелектричних класів кристалів (див. табл. 7.3) тільки 10 класів піроелектричні; їх позначення такі: 1, 2, 3, 4, 6, *m*, *2m*, *3m*, *4m* і *6m*; *цифра* вказує на порядок полярної осі, а буква *m* позначає площину симетрії, що проходить через полярну вісь.

Крім кристалів, до піроелектриків належать *поляризована сегнетокераміка*: у ній, за підвищеної температури і під дією прикладеного ззовні електричного поля, орієнтуються домени (спонтанно поляризовані мікро-

бласті), тому після охолодження до нормальної температури й вимикання поля залишається *поляризована піроактивна структура*, симетрія якої  $\infty-t$  ( $\infty$  позначає вісь симетрії нескінченного порядку). Поляризовану сегнетокераміку завдяки її міцності і хімічній стійкості використовують у пірометрії, хоча її чутливість може істотно поступатися деяким полярним кристалом-сегнетоелектрикам (будь-який сегнетоелектрик, у якому прикладанням зовнішнього поля вдається орієнтувати домени, стає після такої *поляризації* і піроелектриком, і п'єзоелектриком).

### 8.1.1. Модель піроелектричного ефекту

Розглянемо механізм піроелектрики найпростішої моделі – *одновимірного монокристала* (рис. 8.1). У ньому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рисунку як полярна молекула-диполь. Спонтанний електричний момент  $P_c$  обумовлений сумою елементарних моментів  $p_0$  однаково спрямованих диполів. У моделі піроелектрика (рис. 8.1, *a*) передбачається, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, яка складається з пари іонів, розділених відстанню  $a$ , більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані  $b$ . Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу  $A^{II}B^{IV}$ , що належать до піроелектричного класу точкової симетрії  $6m$ .

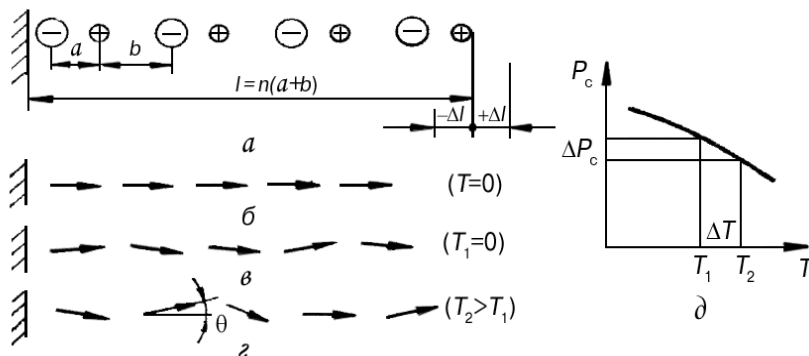


Рис. 8.1. Одновимірна модель піроелектричного кристала: *a* – система полярних двойонних молекул; *б* – орієнтація дипольних молекул без теплового руху; *в* та *г* – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; *д* – залежність спонтанної поляризованості від температури



У наведеній моделі одновимірного піроелектрика має спостерігатися також і п'єзоелектр, який, поряд з основним механізмом пірополяризації, робить свій внесок у піроелектрику. Справді, механічне розтягування або стискання дипольного ланцюжка призводить до зміни питомого електричного моменту:  $P \sim \Delta l/l$ . Таким чином, не тільки із загальних симетричних міркувань, але й з цієї моделі видно, що піроелектрик повинен мати п'єзоелектричні властивості (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів несправедливий).

Двохатомні полярні молекули на рис. 8.1, б замінено стрілками, які показують напрям дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури  $T = 0$  диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями ґратки можна знехтувати). В міру підвищення температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове *розупорядкування диполів*, а по-друге, – *теплове розширення кристала*. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми приводять до зменшення спонтанної поляризованості  $P_c$  з підвищенням температури  $T$  (рис. 8.1, д). Перший механізм виявляється у всіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, але другий механізм – термічне розширення піроелектрика – в експерименті можна вилучити, якщо «заборонити» механічні деформації кристала (наприклад, жорстко розмістивши тонкий шар кристала на твердій підкладці, що не деформується).

Температурну зміну  $P_c$  *лінійних піроелектриків* – кристалів типу турмаліну або сульфату літію – зумовлено, головним чином, тепловим розширенням (під час охолодження – стисканням) кристала. Такий вид піроелектру, що зумовлюється п'єзоелектричним перетворенням термодформацій, називають *вторинним піроелектом*.

Температурну зміну  $P_c$  *нелінійних піроелектриків*, до яких належать усі сегнетоелектрики, спричиняють переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного упорядкування зумовлює *первинний піроелект*.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури ( $dP/dE$ ) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора  $\Delta P$  зміні температури  $\Delta T$  обумовлена тим, що електричний момент кожного диполя  $\Delta p = p_0(1 - \cos\theta)$ . Оскільки кут  $\theta$  малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху:  $\theta \sim kT$ . Тому зміна температури на невелику величину  $\Delta T = T_2 - T_1$  відповідно змінює поляризованість  $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$ , де  $\gamma_1$  – пірокоєфіцієнт, який відповідає *первинному піроелекту*.

Для вторинного піроелекту пропорційність зміни  $\Delta P$  зі зміною  $\Delta T$  впливає з лінійного закону термічного розширення:  $\Delta l = \beta \Delta T$ , де  $\beta$  – коефіцієнт термічного розширення, а також з рівняння п'єзоелекту:  $\Delta P = e \Delta l/l$ , де  $e$  – п'єзоелектрична константа деформації. У результаті одержуємо лінійне рівняння вторинного піроелекту:  $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$ .

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості дорівнює:  
 $P = (\gamma_1 + \gamma_2)\Delta T$ .

Оскільки температура  $T$  – скаляр, а поляризованість  $P$  – вектор, то й пірокоефіцієнт  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  являє собою також векторну величину. Але це особливий, «матеріальний», а не «силовий» вектор (як напруженості полів  $E$ ,  $D$  або  $P$ ). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери. Сфера ця розташована на площині  $m$  й описується рівнянням:  $P(\varphi) = P \cos \varphi$ , де  $\varphi$  – кут, під яким із кристала вирізують пластинку, у якій досліджують піроефект. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напрямку спонтанної поляризованості ( $\varphi = 0$ ), має максимальні піроелектричні властивості, у той час, як у зрізі кристала, паралельному  $P_c$  ( $\varphi = \pi/2$ ), піроефекту немає.

### 8.1.2. Термодинамічний опис піроефекту

Піроелектрику визначають як зміну спонтанної поляризованості  $P_c$  механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури  $T$ . Ця зміна характеризується пірокоефіцієнтом

$$\gamma_m^{X,E} = dP_c / dT,$$

де індекси вказують на сталість компонентів електричного поля  $E_i$ , і механічного напруження  $X_m$  при визначенні  $\gamma$ . Як із простої моделі (рис.8.1), так і зі строгого термодинамічного аналізу піроефекту впливає його феноменологічний поділ на *первинний* і *вторинний* з відповідними пірокоефіцієнтами  $\gamma^{(1)}$  та  $\gamma^{(2)}$ :

$$\gamma_m^{X,E} = \gamma_m^{(1)} + \gamma_m^{(2)} = \gamma_m^X + d_{mi}^T \cdot c_{ij}^{X,E} \cdot \alpha_j^{X,E}, \quad (8.1)$$

$m, n = 1, 2, 3; i, j = 1, 2, \dots 6$ .

Внесок первинного піроефекту можна знайти, досліджуючи затиснутий кристал, деформації якого  $x_i = 0$ , тобто  $\gamma^{(1)} = \gamma_m^X$ . Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці пірокоефіцієнтів вільного і затиснутого кристалів:  $\gamma_i^{(2)} = \gamma_m^{X,E} - \gamma_m^X$ , його можна розрахувати за формулою (8.1), якщо відомі компоненти п'єзомодуля  $d_{mi}^T$ , пружна жорсткість  $c_{ij}^{X,E}$  та коефіцієнт термічного розширення  $\alpha_j^{X,E}$ . Пірокоефіцієнт лінійних піроелектриків  $\gamma = 10^{-7} - 10^{-5}$ , а сегнетоелектриків  $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3}$  Кл · м<sup>-2</sup> · К<sup>-1</sup>.

Вимоги симетрії дозволяють як первинний, так і вторинний піроефекти тільки в 10 класах кристалів з 20 п'єзоелектричних класів. У піроелектриках існує «особливий полярний напрям», уздовж якого піроелектричний відгук максимальний.

В інших 10 п'єзоелектричних, але не в піроелектричних класах кристалів будь-який *скалярний* (однорідний) вплив, зокрема й температурний, не може привести до векторного (електричного) відгуку за *однорідних* граничних умов, тобто, якщо кристал цілком вільний, цілком механічно затиснутий і т.ін. Для збудження електричного відгуку в п'єзоелектриках за рахунок теплового впливу потрібні або неоднорідність цього впливу (градієнт температури), або неоднорідні граничні умови.

Піроелектрик – це перетворювач теплової енергії в електричну енергію. Під час використання електрокалоричного ефекту, оберненого піроелектричному, електрична енергія перетворюється в теплову. Параметром оцінювання ефективності перетворення теплової енергії в електричну й навпаки – електричної в теплову – служить коефіцієнт електро-теплового зв'язку  $k_{T_e} = k_{e_T}$ , що вводиться за аналогією з коефіцієнтом перетворення одного виду енергії в іншу. Квадрат коефіцієнта теплоелектричного перетворення  $k_{e_T}^2$  показує, яка частина підведеної до робочого елемента теплової енергії  $dW_T$  перетворюється в електричну  $dW_e$ ,

$$k_{e_T}^2 = dW_e/dW_T. \quad (8.2)$$

Через труднощі, пов'язані з визначенням величини  $k_{e_T}$  для динамічних режимів роботи елементів різних конструкцій, ефективність теплоелектричного перетворення зазвичай оцінюють під час використання квазістатичних термодинамічних співвідношень, які одержують на підставі термодинамічного потенціалу Гібса ( $G$ ) або ж електричного потенціалу Гібса ( $G_2$ ), що описують рівноважні властивості кристалів.

Існує вісім термодинамічних потенціалів, які відповідають шістьом комбінаціям термодинамічних змінних  $D$  і  $E$ ,  $x$  і  $X$ ,  $S$  і  $T$ , три з яких вибираються залежними, а ті три, що залишаються, – незалежними змінними. Незалежні змінні потенціалу  $G$  – це механічне напруження ( $X$ ), електричне поле ( $E$ ), температура ( $T$ ), а залежні – деформація ( $x$ ), електричне зміщення ( $D$ ) та ентропія ( $S$ ). Незалежними змінними потенціалу  $G_2$  є: деформація ( $x$ ), електричне поле ( $E$ ), температура ( $T$ ); а залежними – напруга ( $X$ ), електричне зміщення ( $D$ ) й ентропія ( $S$ ). Прирошування термодинамічних потенціалів визначаються роботою, яку виконує елемент за визначених граничних умов, накладених функціональною специфікою елемента:

$$dG = -x_i dX_i - D_n dE_n - S dT, \text{ а } dG_2 = X_i dx_i - D_m dE_m - S dT,$$

де  $x_j = -\partial G / \partial X_j$ ;  $D_n = -\partial G / \partial E_n$ ;  $S = -\partial G / \partial T$  і відповідно  $X_j = -\partial G_2 / \partial x_j$ ;  $D_m = -\partial G_2 / \partial E_m$ ;  $S = -\partial G_2 / \partial T$ ; тут:  $i, j = 1, 2, \dots, 6$  та  $n, m = 1, \dots, 3$ .

Вибір того чи того потенціалу (з восьми можливих, табл. 8.1) для оцінювання роботи, виконуваної термодинамічною системою, визначають за механічними, електричними й тепловими граничними умовами, за яких працює елемент пристрою.

Зміні незалежних параметрів ( $X, E, T$ ) відповідають рівняння стану для залежних параметрів ( $x, D, S$ ), де верхні індекси  $X, E, T$  – граничні умови, за постійних значень яких потрібно виміряти матеріальні постійні кристала:

$$\begin{aligned} dx_i &= s_{ij}^{E,T} dX_j + d_{ni}^T dE_n + \alpha_i^{X,E} dT; \\ dD_n &= d_{nj}^{E,T} dX_j + \varepsilon_{nm}^{X,T} dE_m + \gamma_n^{X,E} dT; \\ dS &= \alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} dT/T. \end{aligned} \quad (8.3)$$

У виразах (8.3) використано такі позначення:

$s_{ij}^{E,T} = \partial x_i / \partial X_j = - \partial^2 G / (\partial X_i \partial X_j)$  – тензор пружної піддатливості (тензор четвертого рангу);

$d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T = \partial x_j / \partial E_n = \partial D_n / \partial X_j = - \partial^2 G / (\partial X_j \partial E_n)$  – тензор пієзоелектричного модуля (тензор третього рангу);

$\varepsilon_{nm}^{X,T} = \partial D_n / \partial E_m = - \partial^2 G / (\partial E_n \partial E_m)$  – тензор діелектричної проникності (тензор другого рангу);

$\alpha_j^{X,E} = \alpha_j^E = \partial x_j / \partial T = - \partial^2 G / (\partial T \partial X_j)$  – тензор термічного розширення вільного кристала (тензор другого рангу);

$\gamma_n^{X,E} = \gamma_n^X = \gamma_n^E = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = - \partial^2 G / (\partial T \partial E_n)$  – піроелектричний коефіцієнт (тензор першого рангу);

$C^{X,E} = T \partial S / \partial T = - T \partial^2 G / \partial T^2$  – питома об'ємна теплоємність; це – скалярна величина (тензор нульового рангу).

Після перетворень маємо  $d_{in}^{X,T} = d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T$ , оскільки результат частинного диференціювання повного диференціалу від порядку визначення частинних похідних не залежить. Слід зазначити, що надалі властивості піроелектричних кристалів будемо розглядати за умов спонтанної поляризації:  $E = 0, D = P$ , тому піроелектричні рівняння термодинамічного стану запишемо так:

$$\begin{aligned} dx_i &= s_{ij}^{E,T} dX_j + \alpha_j^E dT; \\ dP_n &= d_{nj}^T dX_j + \gamma_n^X dT; \\ dS &= \alpha_j^{X,E} dX_j + C^{X,E} dT/T. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Точно так само зміні незалежних параметрів  $(x, E, T)$  відповідають рівняння термодинамічного стану для залежних змінних  $(X, D, S)$ , причому верхні індекси  $x, E, T$  вказують на матеріальні константи за умов постійності деформацій, електричного поля й температури:

$$\begin{aligned} dX_i &= c_{ij}^{E,T} dx_j - e_{mi}^{x,T} dE_m - \lambda_i^{x,E} dT; \\ dD_n &= e_{nj}^{E,T} dx_j + \varepsilon_{nm}^{x,T} dE_m + \gamma_n^{x,E} dT; \\ dS &= \lambda_j^{x,E} dx_j + \gamma_m^{x,T} dE_m + C^{x,E} dT/T. \end{aligned} \quad (8.5)$$

У виразах (8.5) використано такі позначення:

$c_{ij}^{E,T} = \partial X_i / \partial x_j = -\partial^2 G_2 / (\partial x_j \partial X_i)$  – тензор пружної твердості (четвертого рангу);

$e_{mj}^{x,T} = e_{mj}^T = \partial D_m / \partial x_j = -\partial X_j / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_m \partial x_j)$  – тензор п'єзоелектричної деформації (третього рангу);

$\varepsilon_{nm}^{x,T} = \partial D_n / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_n \partial E_m)$  – тензор діелектричної проникності в недеформованому кристалі (тензор другого рангу);

$\lambda_j^{x,E} = -\lambda_j^E = \partial X_j / \partial T = \partial S / \partial x_j = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial x_j)$  – тензор термопружного напруження (тензор другого рангу);

$\gamma_n^{x,E} = \gamma_n^x = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial E_n)$  – пірокоефіцієнт недеформованого кристала (тензор першого рангу);

$C^{x,E} = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 G_2 / \partial T^2$  – об'ємна питома теплоємність недеформованого кристала (тензор нульового рангу).

Після перетворень тензор п'єзодеформацій  $e_{nj}^{x,T} = e_{nj}^{E,T} = e_{nj}^T$ .

За умови, що форма й об'єм кристалічного елемента не змінюються ( $x = 0$ , тобто кристал механічно затиснутий), із наведених вище рівнянь для випадку  $E = 0$  маємо

$$dP_n = \gamma_n^x dT, \quad (8.6)$$

де  $\gamma_n^x$  – коефіцієнт первинного піроелектричного ефекту.

Ці рівняння дозволяють також визначити п'єзоелектричний внесок у пірокоефіцієнт, діелектричну проникність та в об'ємну питому теплоємність кристала. Піроелектричні вимірювання зазвичай виконують, якщо  $E = 0$ . Згідно з рівняннями (8.3) і (8.5) одержуємо співвідно-

шення між піроелектричними коефіцієнтами для вільного ( $X = 0$ ) і механічно затиснутого кристала ( $x = 0$ ):

$$\gamma_n^X = \gamma_n^x + e_{mj}^T \alpha_j^E,$$

причому  $\alpha_j^E = \lambda_j^E / c_{ij}^{E,T}$ .

Вираз  $e_{mj}^T \alpha_j^E$  описує внесок вторинного ефекту в піроелектричний коефіцієнт.

За постійної температури діелектричні проникності в механічно вільному й затиснутому кристалах зв'язані таким співвідношенням:

$$\epsilon_{nm}^{X,T} = \epsilon_{nm}^{x,T} + d_{nj}^T e_{mj}^T, \quad (8.7)$$

де  $d_{nj}^T e_{mj}^T$  – п'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність  $\epsilon_{nm}^{X,T}$ .

Для теплоємності електрично замкнутого піроелектричного кристала ( $E = 0$ ) справедливе співвідношення:

$$C^{E,X} = C^{E,x} + T \alpha_i^E \alpha_j^E c_{ij}^{E,T}.$$

Відзначимо, що розбіжність між  $C^{E,X}$  та  $C^{E,x}$  досить мала, тому в позначенні об'ємної питомої теплоємності часто зберігається тільки один верхній індекс ( $C^E$ ).

Із рівняння (8.5) випливає, що під час роботи піроелектричного елемента, якщо немає механічних напружень ( $X = 0$ ) та не прикладено електричне поле ( $E = 0$ ), нагромадження електричної енергії в елементі  $dW_e$ , яке відповідає потенціалові  $G$ , можна записати так:

$$dW_e = D_n dE_n = (dP_c)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T}) = (\gamma_n^{X,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T}), \quad (8.8)$$

де  $dP_c = dD_n$ .

Теплова енергія  $dW_t$ , затрачувана на нагромадження енергії в кристалі, за визначенням становить  $dSdT$ , що за заданих граничних умов відповідає рівнянню

$$dS dT = (\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} \cdot dT/T) dT,$$

де прирости  $dX_j$  та  $dE_n$  – відповідно відображають появу спонтанного напруження та коерцитивного електричного поля у вільному кристалі. Оцінка величини суми

$$\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n$$

для різних піроелектричних кристалів показує, що вона не перевищує декількох часток відсотка від величини ( $C^{X,E} dT/T$ ), тому

$$dW_m = C^{X,E} (dT)^2/T_p, \quad (8.9)$$

де  $T_p = T$  – робоча температура елемента. Отже, якщо кристалічний елемент вільний ( $X = 0$ ), рівняння (8.2) після підстановки в нього рівнянь (8.8) та (8.9) набуде вигляду:

$$k_{\text{ет}}^2 = [(\gamma_n^{X,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T})] / [C^{X,E} (dT)^2 / T_p] = (\gamma_n^{X,E})^2 T_p / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T} C^{X,E}).$$

Аналогічно визначають коефіцієнт електротеплового перетворення для затиснутого кристалічного елемента:

$$k_{\text{ет}}^2 = [(\gamma_n^{x,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T})] / [C^{x,E} (dT)^2 / T_p] = (\gamma_n^{x,E})^2 T_p / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T} C^{x,E}).$$

Порівняння основних параметрів теплоелектричного перетворення піроелектриків наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1.

Пірокоефіцієнт  $\gamma_n$ , питома теплоємність  $C$ , діелектрична проникність  $\epsilon$  та ККД ( $k_{\text{ет}}^2$ ) основних піроелектричних матеріалів

Піроелектрик	$\gamma_n^{X,E}, 10^{-4}$ Кл/(м <sup>2</sup> К)	$C^{X,E}, 10^6$ Дж/(м <sup>3</sup> К)	$\epsilon_{nm}^{X,T}$	$k_{\text{ет}}^2, \%$
<i>Кристали:</i> ТГС	3,5	2,5	40	4
LiTaO <sub>3</sub>	2,0	3,2	43	1
LiNbO <sub>3</sub>	0,4	3,2	30	0,1
SBN	5,5	2,08	400	1,23
<i>Кераміка:</i> BaTiO <sub>3</sub>	4,0	3,0	1000	0,2
ЦТС	4,2	2,7	1500	0,14
ПКД	2,0	2,7	290	0,17
PVDF	0,4	2,3	12	0,2

Обернений піроелектричному ефектові – електрокалоричний ефект. Він впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановлюватися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного ланцюга цей процес зводиться до підвищення електричної ємності елемента, тобто він зумовлює підвищення діелектричної проникності  $\varepsilon_{nm}^T$  (ізотермічної проникності). У разі підвищених частот електричного поля обмін енергії відбувається адіабатично (теплова рівновага не встигає встановлюватися). Це виглядає як зменшення електричної ємності піроелемента, тому за на підвищеної частоти можна визначити вже адіабатичну діелектричну проникність  $\varepsilon_{nm}$  піроелектрика. Їх розбіжність (електрокалоричний внесок у проникність  $\varepsilon_{ек}$ ) залежить від величини пірокоефіцієнта і теплоємності кристала:  $\varepsilon_{ек} = \gamma_n^2 T^2 / (\varepsilon_0 C^{x,E})$ .

Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, «електрично жорстких» стосовно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим зазначимо, що ККД перетворення енергії набагато вищий у разі п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $k_{ем}$  набагато більший за піроелектричний  $k_{ет}$  (значення  $k_{ем}^2$  іноді досягає близько 0,6), причому в області п'єзоелектричного резонансу в кристалах з високою електромеханічною добротністю коефіцієнт  $k_{ем}$  підвищується майже до одиниці.

Піроелектричний ефект можна використовувати передусім для виявлення й вимірювання теплових потоків, а за дотримання певних умов – для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Електрокалоричний ефект можна застосовувати для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в криогенній техніці).

Отже, твердотільний піроелектрик перетворює теплову енергію в електричну і навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Пряме перетворення теплоти в електрику використовують у теплобаченні й у високочутливих сенсорах температури. Обернене перетворення як охолодження перспективне для одержання нового типу холодильників як без шкідливого для навколишнього середовища газу фреону, так і без електродвигунів (машинного устаткування).



### 8.1.3. Піроелектричні перетворювачі енергії

Якщо різні піроелектричні (теплові) приймачі можна обґрунтовано вважати класичним прикладом використання особливих властивостей піроелектричних матеріалів, то можливість їх застосування як основних елементів у перетворювачах енергії нового типу з'ясувалося лише останнім часом, коли були запропоновані нові інженерні вирішення цієї проблеми.

Можна домогтися підвищення ККД і для теплоелектричного перетворення. Це виявляється можливим в околі ФП кристалів, наближеного до їх власної структурної перебудови, а також за підвищених частот впливу з використанням можливих резонансних явищ (подібно до того, як п'єзоелектрики в околі електромеханічного резонансу обернено перетворюють майже всю механічну енергію в електричну).

Принцип багатоступінчастих пристроїв з оптимізацією умов енергообміну між послідовними каскадами ланцюга дозволяє створювати піроелектричні *перетворювачі теплової енергії в електричну*, конкурентоспроможні з іншими типами подібних пристроїв. Для порівняння можна навести дані різних типів перетворювачів енергії:

- радіоізотопно-термоелектричний, маса – 200 кг/кВт, ККД – до 3 %;
- фотогальванічний напівпровідниковий (сонячні батареї), маса – 10 кг/кВт, ККД – до 30 %;
- піроелектричний каскадний багатоступінчастий, маса – 4 кг/кВт, ККД – до 20 %.

У літературі наводяться також вказівки щодо *одержання низьких температур* в експлуатаційно важливому інтервалі температур від рідинного азоту до фреонових температур з використанням сегнетоелектричних матеріалів. Відомі рекордні значення електрокалоричного ефекту (2,6 °C) поблизу ФП в антисегнетоелектричній кераміці системи  $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$ , так само, як і в кераміці  $Pb(Sc,Nb)O_3$ . Показано також імовірну досяжність термічного ККД циклу – 10 % за очікуваного енергознімання до 2 кВт/л енергоносія, що дозволяє сподіватися на реальну конкурентоспроможність піроелектричних перетворювачів із класичними енергоустановками.

Низькі температури потрібні як для побутової техніки, так і для низькотемпературної електроніки. Важливе завдання – одержати твердотільні охолоджувачі, які дозволяють уникнути застосування як екологічно шкідливого фреону, так і машинного устаткування звичайних холодильних пристроїв (з їх компресорами). Інтерес до електрокалоричного охолодження (зміни температури діелектрика в адіабатичних умовах у разі прикладання або зняття електричного поля) відзначався вже давно, але передусім стосовно одержання наднизьких температур. Од-

нак досить невеликий ККД «класичних» піроелектриків і сегнетоелектриків (табл. 8.1), на перший погляд, не залишає особливих надій на їх застосування в комерційній діяльності (за кімнатних температур).

Залежність зміни температури  $\partial T$  за один цикл прикладання електричного поля  $\partial E$  можна описати так:

$$\partial T = - (T/C^E)(dP/dT) \partial E,$$

де  $P$  – поляризація, а  $C^E$  – теплоємність застосовуваного діелектрика. Ранні експерименти показали, що в більшості піроелектриків та сегнетоелектриків у разі прикладання поля до  $\partial E = 25$  кВ/см електрокалоричне зниження температури не перевищує  $\partial T = 0,5\text{--}0,6$  К, а якщо  $\partial T$  і досягає  $\sim 1$  К для сегнетоелектричних монокристалів, то тільки у вузькому інтервалі температур поблизу їх точки Кюрі. Розрахунки показують, що величина  $\partial T$  менша за 1 К й недостатня для комерційних застосувань піроелектричних матеріалів в інтервалі температур 290–310 К.

Проте останнім часом були досягнуті нові результати як за теоретичним, так і за експериментальним дослідженням електротермоперетворювальних матеріалів та вивчення нових методів їх застосування. Було показано принципову можливість створення електрокалоричних холодильників на базі сегнетоелектриків з розмитим ФП й значенням  $\partial T > 1$  К. Однак нові матеріали – це не ті «класичні» піроелектрики або сегнетоелектрики, які наведено в табл. 8.1. Самі по собі вони не мають спонтанної поляризації. Поляризація має бути індукована ззовні електричним полем зміщення. Крім того, потрібно, щоб величина діелектричної проникності матеріалу була якомога вищою й термостабільною в досить широкому діапазоні температур.

Більш детальний аналіз дозволяє зробити висновок, що робочі тіла для електрокалоричних охолоджувачів з великим стрибком  $\partial T(\partial E)$  варто шукати серед наближених до сегнетоелектриків полікристалічних матеріалів, індукований електричним полем ФП, який має характер переходу першого роду. Наприклад, оцінюванням теплоти ФП у скандотанталаті свинцю одержано величину  $\partial T(\partial E) \sim 4$  К. Для деяких інших нових матеріалів розрахункове значення  $\partial T$  ще вище. Це свідчить, що немає будь-яких фізичних заборон, які б перешкождали одержанню  $\partial T = 2\text{--}3$  К і навіть більше. Це досить для реалізації конкурентоспроможних твердотільних електрокалоричних холодильників.

Таким чином, піроелектрики являють собою полярні діелектрики, які набули широкого застосування в електронній техніці, що ґрунтується на перетворенні енергії, і досить перспективні для техніки найближчого майбутнього.

## 8.2. Піроелектричні сенсорні елементи та матеріали

Принцип дії піроелектричного сенсора схематично демонструє рис. 8.2, *a*: спонтанна поляризація піроелектрика зменшується через нагрівання під дією теплового потоку, звільняючи поверхневі заряди, що стікають через резистор (вхідний опір підсилювача). Таким чином, піроелемент генерує електричний струм:

$$j = -\partial P_c / \partial t = (\partial P_c / \partial T)(\partial T / \partial t) = \gamma (\partial T / \partial t), \quad (8.10)$$

де  $\gamma = |\partial P_c / \partial T|$  – піроелектричний коефіцієнт.

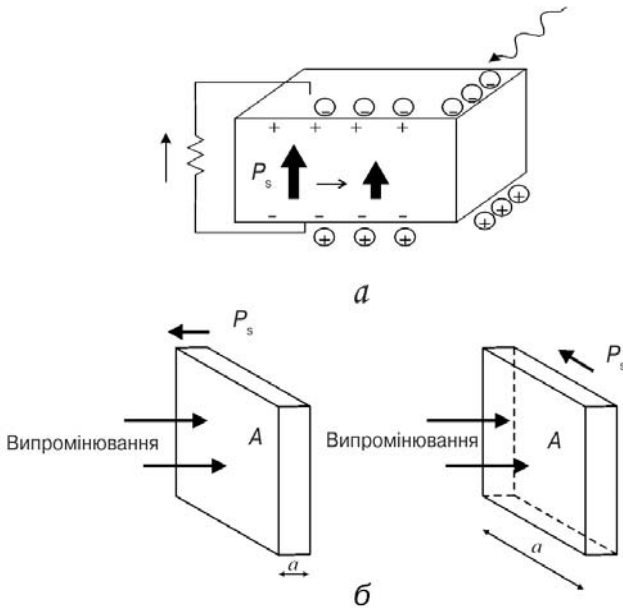


Рис. 8.2. Піроелектричний сенсор: *a* – принцип дії;  
*б* – різні орієнтації піроелемента відносно випромінювання

Як елемент електричної схеми піроприймач являє собою плоскопаралельний конденсатор, причому поверхні, які несуть електроди, мають бути перпендикулярні до спонтанної поляризації. Із піроприймача як з смісного елемента знімається (й підсилюється) електричний сигнал, який виникає завдяки зміні температури та створенню внаслідок цього поверхневого заряду за рахунок піроелекту. Піроелемент, на відміну від напівпровідникових ІЧ датчиків температури, – **неселективний приймач випромі-**

**нювання**, тобто він реагує на будь-який спектр випромінювання. Важливо тільки, щоб випромінювання поглиналося й перетворювалося в тепло, яка змінює температуру піроелектрика. Тому піроелементи виконують у вигляді тонких шарів кристала (або поляризованої кераміки, або полярного полімеру), покритих поглинальним шаром (зазвичай – золотою чорною).

Два типові способи орієнтації спонтанної поляризації піроелемента відносно діяльного теплового потоку показано на рис. 8.2, б. Поверхня  $A$ , на якій звільняється заряд (на неї наносять електроди), може бути як лицьовою поверхнею елемента (за спонтанної поляризації  $P_c$ , спрямованої паралельно інфрачервоному випромінюванню), так і торцевою поверхнею елемента за спонтанної поляризації, спрямованої перпендикулярно до ІЧ випромінювання. Перша з наведених конфігурацій ефективніша, але потребує і більш складної технології виготовлення однорідних електродів та прошарків, що поглинають ІЧ випромінювання.

Еквівалентну електричну схему піроелемента з підсилювачем показано на рис. 8.3, на якій зображено ємність піроелемента  $C_D$ , що змінюється з підвищенням температури, та позначено характерні параметри схеми:  $R$ ,  $C_A$  і  $R_L$ .

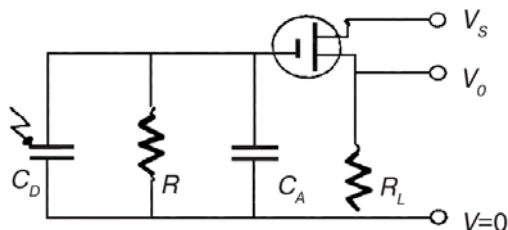


Рис. 8.3. Електрична схема заміщення піроелектричного сенсора

Для практики важливим завданням є визначення форми індукованого імпульсного струму під впливом переривчастого ІЧ променя, який падає на піроелектричний матеріал. При цьому температура піроелемента збільшується відповідно до закону:  $(1 - e^{-t/\tau})$ . Оскільки піроелектричний струм  $j$  згідно з рівнянням (8.10) змінюється пропорційно величині  $\partial T/\partial t$ , то  $j \sim e^{-t/\tau}$ . Із цього співвідношення випливає, що в разі одного імпульсу ІЧ випромінювання виникне тільки один імпульс струму. Оскільки через якийсь час спадний струм стає нульовим, то важко встановити, чи з'являвся ІЧ промінь, чи ні. Отже, для того щоб виміряти температуру об'єкта, який випромінює ІЧ сигнал, треба, щоб ІЧ промінь від нього періодично переривався.

Періодична зміна опромінення зумовлює періодичну зміну температури піроелектричного датчика, що, у свою чергу, індукує періодично змінюваний піроелектричний струм. Для модуляції теплового потоку найчастіше використовують частоту 10–100 Гц. За нижчої частоти піроелектричний сигнал шунту-

ється провідністю самого піроелемента, що, хоча і є діелектриком, усе-таки має кінцеву провідність (нижче від частоти 1 Гц змінний ємнісний струм зміщення виявляється занадто малим порівняно зі струмом провідності). Із ростом частоти знижується чутливість піроелемента. Річ у тім, що зменшується робочий об'єм піроелемента, оскільки теплова хвиля, що змінюється з часом, за високої частоти може проникати тільки в приповерхневі межі піроелектрика. Отже, виникає потреба в оптимізації вибору частоти модуляції.

Аналіз динамічного відгуку піроелемента на східчастий вплив теплового потоку  $\Phi_2 - \Phi_1$  показано на рис. 8.4. Електричний заряд  $Q$  звільняється майже миттєво, але потім починає знижуватися з характерним часом «теплової релаксації»  $\tau_T$ . Цей час дорівнює добутковій ємності  $C$  у тепловій схемі заміщення піроелемента на «тепловий опір»  $R_T$ :  $\tau_T = CR_T$ . Величина  $R_T$  характеризує комплекс різних причин: власне електричний опір самого піроелемента і вхідного кола підсилювача, а також теплове розсіювання піроелемента в навколишнє середовище.

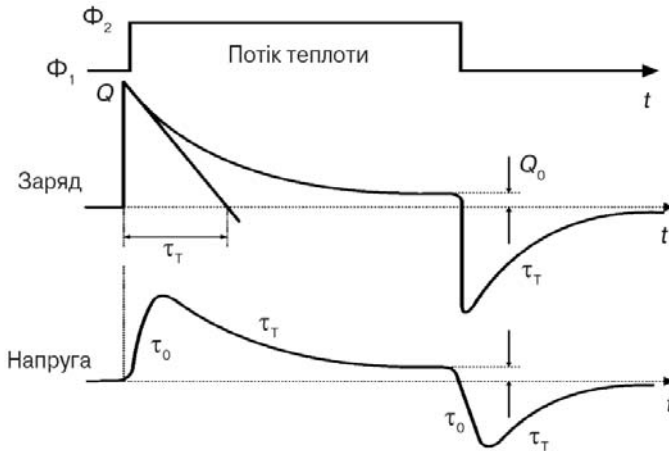


Рис. 8.4. Динаміка відгуку піроелектрика на східчастий вплив потоку теплоти

Для низькочастотних застосувань піродатчика параметр  $\tau_T$  має бути, по можливості, великим – для підвищення чутливості пристрою. Навпаки, для високочастотних застосувань (таких, як діагностика імпульсів лазерів або імпульсів НВЧ генераторів) параметр  $\tau_T$  має бути якомога меншим, для чого збільшують «тепловий стік» з піроелемента, поміщаючи тонку плівку сенсора на металеву пластинку.

Якщо піроелектричний елемент «електрично розімкнений», тобто не навантажений на резистор, то на ньому зростає електричний потенціал згодом

«електричної релаксації»  $\tau_E$  (рис. 8.4). Час електричної релаксації визначаються пірокоєфіцієнтом і діелектричною проникністю активного матеріалу.

### 8.2.1. Чутливість піроелектричного елемента

Піроелектричний сенсор використовують здебільшого не в режимі одиночного імпульсу (як це було розглянуто вище), а в режимі періодичної зміни теплового потоку (модуляції). Коли падаючий потік енергії  $\Phi$  змінюється по синусоїді:  $\Phi_0 \exp(j\omega t)$ , то збільшення амплітуди змінюваної температури визначають таким за виразом:

$$\Delta T = \eta \Phi_0 A (\xi^2 A^2 + \omega^2 K^2)^{-1/2}, \quad (8.11)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт пропущення падаючого випромінювання;  $A$  – площа детектування;  $\xi$  – коефіцієнт, що визначається втратами теплоти на одиницю площі детектора. Теплота втрачається на випромінювання у навколишнє середовище, оскільки температура датчика збільшується у процесі роботи. Наведений у рівнянні (8.11) коефіцієнт  $K$  дорівнює:

$$K = \rho C_p A d = C_V A d,$$

де  $\rho$  – густина піроелектрика;  $C_p$  – питома теплоємність;  $C_V = \rho C_p$  – об'ємна питома теплоємність;  $d$  – товщина піроелектрика.

Чутливість піроелемента за струмом  $S_i$  визначають так:

$$S_i = (1/\Phi_0 A)(d/dt).$$

Оскільки електричний заряд  $Q$ , що генерується збільшенням температури  $\Delta T$ , визначають як

$$Q = \gamma A \Delta T,$$

то, використовуючи формулу (8.10), для *струмової чутливості* піроелемента одержуємо

$$S_i = \eta \gamma \omega A (\xi^2 A^2 + \omega^2 K^2)^{-1/2}. \quad (8.12)$$

Беручи до уваги, що час теплової релаксації  $\tau_t$ , який залежить від багатьох чинників, можна подати співвідношенням

$$\tau_m = K/\xi A,$$

то рівність (8.12) набуде вигляду

$$S_i = \eta \gamma \omega \xi^{-1} (1 + \omega^2 \tau_t^2)^{-1/2}.$$

У діапазоні підвищених частот модуляції теплового потоку, коли  $\omega \tau_t \gg 1$ , струмова чутливість  $S_i = \eta \gamma / \rho C_p d$ . Для збільшення значення  $S_i$

потрібно, щоб вибір піроелектричного матеріалу забезпечував велике значення відношення  $\gamma/\rho C_p = \gamma/C_V$ .

У схемі підсилювача для вимірювання сигналу піроелектричної напруги (див. рис. 8.3) резистор  $R$  вибирають досить великим, який поміщають у схему зняття заряду, термічно індукованого на піроелектричному елементі ємністю  $C_D$ . Транзистор повинен мати високе значення імпедансу, наприклад, таке, як у польовому транзисторі ( $FET$ ). Чутливість за напругою для такого підсилювача визначають так:

$$S_V = (1/\Phi_0 A)(d/dt) = S_i |Z|, \quad (8.13)$$

де  $Z$  – імпеданс комбінованого пристрою детектора-підсилювача. Коли  $R_L \ll R$ ,

$$|Z| = R(1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2},$$

де  $\tau_E = R(C_D + C_A)$ ;  $C_D$  і  $C_A$  – ємності детектора і підсилювача відповідно (див. рис. 8.3). Таким чином, виразу (8.13) можна надати вигляду:

$$S_V = \eta \gamma \omega R \xi^{-1} (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{-1/2} (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2}.$$

В інтервалі високих частот модуляції ( $\omega \gg 1/\tau_T, 1/\tau_E$ ) і в припущенні, що  $C_D > C_A$ , рівняння для **чутливості за напругою** набуде вигляду:

$$S_V = \eta \gamma / \rho C_p \epsilon_0 \epsilon A \omega, \quad (8.14)$$

де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність піроелектрика.

Для збільшення значення  $S_V$  потрібно, щоб вибір матеріалу забезпечував більше значення відношення  $\gamma/\rho C_p \epsilon_0 \epsilon$ . Значимо, що параметр  $S_V$  відрізняється від параметра  $S_i$  на коефіцієнт  $(1/\epsilon_0 \epsilon)$ . Величина  $S_V$  знижується за високих частот у міру збільшення частоти, але  $S_V$  залишається майже незалежною від неї, якщо діапазон частот модуляції теплового потоку  $1/\tau_T$  (0,1 – 10 Гц) до  $1/\tau_E$  (0,01 Гц). Таким чином, на практиці частоту модуляції (переривання) випромінювання вибирають безпосередньо в межах  $1/\tau_T - 1/\tau_E$ .

## 8.2.2. Параметри якості піроелектричних матеріалів

Піроелектричні датчики являють собою датчики, що перетворюють ІЧ випромінювання (конвертоване в теплову енергію) в електричну енергію. Ефективність такого перетворення оцінюється по-різному (залежно від режиму роботи датчика), наприклад, за допомогою таких параметрів, як  $\gamma$ ,  $\gamma/C_V$  або ж  $\gamma/(C_V \epsilon_0 \epsilon)$ .

Формули для параметрів якості піроелектриків і рекомендації щодо їх використання наведено в табл. 8.2, а найбільш застосовувані на практиці піроелектрики з основними параметрами якості – у табл. 8.3.

Таблиця 8.2.

Параметри якості піроелектричних матеріалів

Параметр якості	Застосування
$\gamma/C_V$	У разі низького значення імпедансу підсилювача
$\gamma/(C_V \epsilon_0 \epsilon')$	У разі великого значення імпедансу підсилювача
$\gamma/(C_V \epsilon_0 \epsilon' \lambda)$	Датчики ІЧ відображення (тепловізори)
$\gamma/[C_V (\epsilon_0 \epsilon' \text{tg} \delta)^{1/2}]$	За великого значення імпедансу підсилювача, коли головним джерелом шумів є піроелектричний елемент

*Примітки.* У табл. 8.2 використано такі позначення:  $\gamma$  – піроелектричний коефіцієнт;  $C_V$  – об'ємна питома теплоємність;  $\epsilon'$  – дійсна частина,  $\epsilon''$  – уявна частина комплексної величини відносної діелектричної проникності;  $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg} \delta$ , де  $\delta$  – кут діелектричних втрат (у піроелектрику);  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності.

Останній з наведених у таблиці параметрів якості іноді називають *здатністю до виявлення піроелемента  $D^*$* .

Крім поданих параметрів якості, іноді для оцінювання матеріалів використовують також *еквівалентну потужність шумів*, що нормується щодо частоти 1 Гц (*NEP*).

Аналітичний вираз для частотної залежності струмової чутливості піроелемента з достатньою для практичного використання точністю можна записати у вигляді

$$S_i = \gamma(\rho C d) \{ i\omega\tau_r (1 + i\omega\tau_r)^{-1} [1 + (i\omega H)^{1/2}]^{-1} \},$$

де  $C$  – теплоємність піроелемента (на одиничну товщину);  $H = (C_n \rho_n d_n)^2 C_r \lambda$  – чинник теплової інерційності;  $\lambda$  – теплопровідність піроелектрика;  $C_n$  – теплоємність;  $\rho_n$  – густина і  $d_n$  – товщина поглинального шару (нагрівника).

Другий співмножник у правій частині наведеного рівняння визначає смугу перетворення (зазвичай  $\tau_r \leq 1$  с, а  $H \leq 1 - 2,5 \cdot 10^{-9}$  с), а відношення  $\gamma(\rho C d)$  являє собою коефіцієнт передачі за струмом. Цей параметр – найважливіша характеристика для оцінювання піроелектричних матеріалів, використовуваних у детекторах. Основні параметри активних матеріалів за температури 300 К наведено в табл. 8.3.



Для порівняння ефективності піроелектричного перетворення різних матеріалів доцільно вилучити геометричний чинник – товщину піроелемента. Це правомочно, оскільки через малість коефіцієнта термічного розширення матеріалів ( $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) температурна залежність величини  $d$  майже не позначається на термостабільності коефіцієнта перетворення за струмом чутливого елемента. Інші параметри (пірокоефіцієнт  $\gamma$ , теплоємність  $C$ ) змінюються з підвищенням температури набагато більше. Тому термостабільність коефіцієнта перетворення за струмом визначають термостабільністю параметра якості  $\gamma(\rho C d)$  піроелектрика (за одиничною товщиною).

Таблиця 8.3.

Основні параметри піроелектриків, використовувані для виготовлення сенсорів, і параметри якості, що визначають чутливість піроелементів за струмом  $S_i$  і напругою  $S_V$  (дані за кімнатної температури)

Піроелектрик	$\gamma, 10^{-5} \times$ $\times \text{Кл}/(\text{м}^2 \text{К})$	$\epsilon'$	$\lambda,$ $\text{Вт}/\text{мКл}$	$C_V, 10^6 \times$ $\times \text{Дж}/(\text{м}^3 \text{К})$	$\gamma/C_V = S_b,$ $10^{-11} \text{ А}\cdot\text{м}/\text{Вт}$	$\gamma/(C_V \epsilon') = \epsilon_0 S_i,$ $10^{-12} \text{ А}\cdot\text{м}/\text{Вт}$
TGS $T_K = 49 \text{ }^\circ\text{C}$	40	35	0,4	2,5	16	4,6
DTGS $T_K = 61 \text{ }^\circ\text{C}$	27	18	0,4	2,5	10,8	6,0
LaTGS $T_K = 49,5 \text{ }^\circ\text{C}$	70	35	$\sim 0,4$	2,6	27,5	7,8
DLaTGS $T_K = 49,2 \text{ }^\circ\text{C}$	25	22	$\sim 0,4$	2,6	9,8	4,5
TGFB $T_K = 73,8 \text{ }^\circ\text{C}$	21	15	$\sim 0,4$	1,7	12,5	8,3
TGSe $T_K = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	30	400	$\sim 0,4$	1,8	16,8	0,4
LiTaO <sub>3</sub> $T_K = 618 \text{ }^\circ\text{C}$	22	52	4,2	3,2	6,9	1,3
LiNbO <sub>3</sub> $T_K = 1210 \text{ }^\circ\text{C}$	8	30	$\sim 4,0$	2,8	2,9	0,9
Sr <sub>1/2</sub> Ba <sub>1/2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> $T_K = 116 \text{ }^\circ\text{C}$	60	400	$\sim 2,0$	2,34	25,6	0,6
PLZT (6/80/20) $T_K = 120 \text{ }^\circ\text{C}$	76	100 0	1,2	2,6	29	0,3
PLZT (4/65/35) $T_K = 225 \text{ }^\circ\text{C}$	52	680	1,2	2,6	20	0,3
ПКД 33/14 $T_K = 420 \text{ }^\circ\text{C}$	17	250	$\sim 2,0$	3,2	5,3	2,0
PVDF	3	11	0,13	2,4	1,3	1,0

Найважливішими піроелектриками є сегнетоелектрики: тригліцинсульфат та ізоморфні йому кристали (вирощуються зі спеціальними домішками з метою монодомінізації), ніобат і тангалат літію (поляризуються струмовим зміщенням під час вирощування кристала), тонкі плівки нітрату калію в сегнетоелектричній фазі (близько 450 К), а також керамічні титанат свинцю і цирконат-титанат свинцю з різними домішками. Сегнетокераміка для забезпечення піроелектричних властивостей піддається температурній поляризації.

Піроелектричні властивості сегнетоелектриків обумовлені здебільшого первинним піроелектром. Поблизу точки Кюрі, коли температурна зміна спонтанною поляризованістю виявляється нелінійною, пірокоефіцієнт досягає температурного максимуму, і піроелектр можна використовувати з максимальною ефективністю.

Друга важлива група піроелектричних кристалів – *лінійні* піроелектрики. На відміну від сегнетоелектриків, що розбиваються на домени з довільним напрямом  $P_c$ , у лінійних піроелектриках напрям  $P_c$  однаковий по всьому об'єму кристала. Крім того, у них напрям  $P_c$  не може бути змінено зовнішнім електричним полем. Змінюючись з підвищенням температури,  $P_c$  лінійних піроелектриків ніде не знижується до нуля (як у сегнетоелектриках). До цих піроелектриків належать монокристали типу CdS (сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$  зі структурою в'юрциту), а також сульфат літію, тетраборат літію й ін. Важливо відзначити, що в лінійних піроелектриках внесок від вторинного піроелекту порівняно великий і може перевершувати внесок від первинного піроелекту.

Третю групу піроелектричних матеріалів складають полярні плівкові полімери типу PVDF. Після спеціальної технологічної обробки, що полягає в розтягуванні плівки в 3–5 разів, та її температурної поляризації (поле близько 1 МВ/см, температура 130 °С) полімерна плівка набуває піроелектричних властивостей. Незважаючи на те, що пірокоефіцієнт полімерних матеріалів нижчий, ніж монокристалів і пірокераміки, їх технічне застосування досить перспективне завдяки задовільним механічним властивостям (тонкі, еластичні, міцні плівки).

Температурні залежності параметрів якості  $S_i$  і  $S_V$  для різних піроелектричних матеріалів, зокрема й для лінійних піроелектриків, подано в напівлогарифмічному масштабі на рис. 8.5, *a* і *б* відповідно. Ці параметри, що розраховані за експериментальними температурними залежностями матеріальних постійних відповідних кристалів і кераміки, наведеними у науковій літературі, дозволяють оцінити термостабільність піроелектричних матеріалів у робочому інтервалі температур від –60 до +100 °С. Як видно з рис. 8.5, *a*, рекордні за параметром «струмової чутливості»  $S_i$  кристали *SBN* і *TGS* не відрізняються термостабільністю.

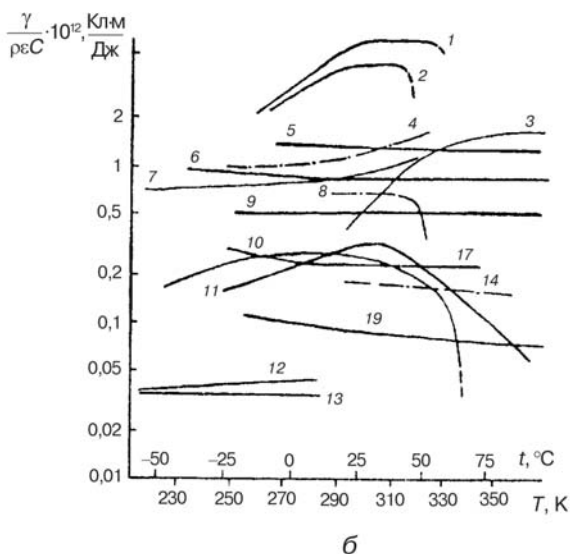
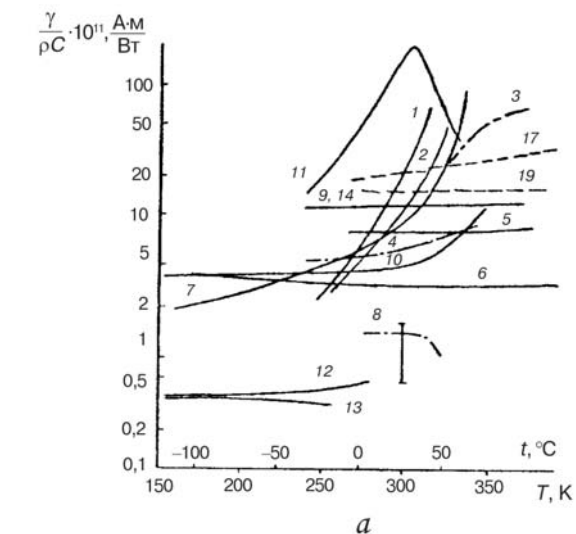


Рис. 8.5. Температурна залежність струмової (а) і вольтової (б) чутливостей різних піроелектриків: 1 – ТГС (TGS); 2 – ДТГС (DTGS); 3 –  $BaTiO_3$ ; 4 –  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ; 5 –  $LiTaO_3$ ; 6 –  $LiNbO_3$ ; 7 –  $Pb_5Ge_3O_{11}$ ; 8 –  $PVF_2$ ; 9 –  $SbNbO_4$ ; 10 –  $Sn_2P_2S_6$ ; 11 –  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ ; 12 –  $CdS$ ; 13 –  $ZnS$ ; 14 – ЦТССТ-5; 15 – ЦТС-23; 16 – ЦТС-19; 17 – PZT-4 (ЦТС); 18 – PZT-6 (ЦТС); 19 – PZTG-1306 (ЦТС)

Примітно, що кристали з максимальною чутливістю за параметром  $\gamma(\rho C_p)$  не належать до термостабільних матеріалів. Зазвичай це сегнетоелектрики з точкою Кюрі  $T_K$ , близько 300 К (табл. 8.3). Піроелектричний коефіцієнт максимальний поблизу  $T_K$ , тому що в цьому інтервалі температур найбільш різко змінюється спонтанна поляризованість. Зміна питомої теплоємності та густини матеріалу мало впливає на температурне змінювання параметра якості  $\gamma(\rho C_p)$ .

Для використання як піродетекторів потрібні кристали з максимальним параметром  $\gamma(\rho C_p)$ , тобто тригліцинсульфат (ТГС), дейтерований тригліцинсульфат (ДТГС), стронцій-барій-ніобат (СБН). У такому разі чутливі приймачі потребують зовнішньої термостабілізації. Не відрізняються термостабільністю характеристик  $\gamma(\rho C_p)$  і сегнетоелектричні (СЕ) кристали титанату барію ( $BaTiO_3$ ) і германату свинцю ( $Pb_5Ge_3O_{11}$ ), що мають досить низькі значення температури  $T_K$  (відповідно 400 і 450 К). Навпаки досить термостабільні в струмовому режимі кристали танталату літію ( $LiTaO_3$ ) і ніобату літію ( $LiNbO_3$ ), а також кристали стібіоніобату свинцю ( $SbNbO_4$ ), але останні недостатньо розроблені технологічно.

Чутливість за струмом піроелектричних елементів, виготовлених з танталату і ніобату літію, на порядок уступає кристалам СБН і ТГС. Для порівняння на рис. 8.5 показано також характеристики  $\gamma(\rho C_p)$  не сегнетоелектричних (але піроелектричних) кристалів – сульфіду кадмію (CdS) і цинкїту (ZnS). Ці піроелектрики термостабільні, але мають низьку чутливість, причому з підвищенням температури зростає їх електропровідність. Проте і ці піроелектрики заслуговують на увагу, оскільки вони порівняно легко можуть бути отримані у вигляді тонких шарів за сучасною мікроелектронною технологією. Мікронної товщини плівки CdS і ZnS порівняно легко інтегруються в монолітну структуру із силіцієм.

Інший характер мають температурні залежності параметра якості вольт-ватної чутливості  $\gamma(\rho C_p \epsilon_0 \epsilon)$  (рис. 8.5, б). У цьому випадку різкий температурний хід параметра  $\gamma$  в околі  $T_K$  сегнетоелектрика компенсується температурною залежністю його діелектричної проникності  $\epsilon$ . За цим параметром кристали типу ТГС мають явну перевагу порівняно з іншими піроелектриками. Однак ці кристали механічно неміцні, водорозчинні і, по можливості, їх бажано замінити хімічно і механічно міцними піроелектриками типу монокристалів  $LiTaO_3$ ,  $SbNbO_4$  і тіогіпофосфату олова ( $Sn_2P_2S_6$ ).

Становить інтерес аналітичний розв'язок задачі про температурну залежність параметрів якості. Як приклад, розглянемо розкладання вільної енергії  $F$  у ряд по флуктуаціях спонтанної поляризації  $P$  для ФП другого роду, що записують у такому вигляді:

$$F(P, T) = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4, \quad (8.15)$$

де  $\alpha = (T - T_0)/\epsilon_0 C$ ,  $T_0$  і  $C$  – температура і постійна Кюри–Вейса відповідно;  $\beta$  – постійна, що не залежить від температури. Для електрично вільного кристала ( $E = 0$ ) маємо:

$$[(T - T_0)/\epsilon_0 C]P_S + \beta P_S^3 = 0.$$

У полярній фазі (якщо  $T < T_0$ ) з умови мінімуму вільної енергії випливає:

$$P_S = \sqrt[3]{(T - T_0)/\epsilon_0 C}. \quad (8.16)$$

Оскільки діелектричну проникність визначають як

$$\epsilon \cong (\partial P/\partial E)/\epsilon_0 = \alpha + 3\beta P^2,$$

то температура залежність діелектричної проникності нижча від температури  $T_0$  має вигляд

$$\epsilon = C/[2(T - T_0)].$$

Відповідно до уявлення Дебая про температурну залежність теплоємності збільшення питомої теплоємності з підвищенням температури можна подати у вигляді:  $\Delta C_V = (\partial F/\partial T)$ . Оскільки згідно з формулою (8.6)  $P_S^2 = -\alpha/\beta$ , вираз (8.5) набуде вигляду

$$F(P, T) = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 = \frac{1}{2} \alpha (-\alpha/\beta) + \frac{1}{4} \beta (-\alpha/\beta)^2 = -\frac{1}{4} \alpha^2/\beta. \quad (8.17)$$

У результаті диференціювання рівняння (8.17) за температурою маємо:

$$\Delta C_V = (\partial F/\partial T) = \frac{1}{2}(T_0 - T)/\beta(\epsilon_0 C)^2,$$

$$C_V = C_{V0} + \Delta C_V = C_{V0} + \frac{1}{2}(T_0 - T)/\beta(\epsilon_0 C)^2.$$

Підстановка вказаних температурних залежностей  $C_V$ ,  $\epsilon$  і  $\gamma = \partial PC/\partial T$  у формули для основних параметрів якості піроелементів (див. табл. 8.2) дозволяє подати їх температурну залежність у вигляді:

$$\gamma = \partial PC/\partial T = \frac{1}{2}(\beta\epsilon_0 C)^{-1/2}(T_0 - T)^{-1/2};$$

$$\gamma/C_V = \frac{1}{2}(\beta\epsilon_0 C)^{-1/2}(T_0 - T)^{-1/2} / [C_{V0} + \frac{1}{2}(T_0 - T)/\beta(\epsilon_0 C)^2];$$

$$\gamma/C_V \epsilon_0 \epsilon = \beta^{-1/2}(\epsilon_0 C)^{-3/2}(T_0 - T)^{1/2} / [C_{V0} + \frac{1}{2}(T_0 - T)/\beta(\epsilon_0 C)^2].$$

Для максимальної ефективності перетворення теплового сигналу в електричний піроприймач повинен мати не тільки високий пірокоефіцієнт, але також малу теплоємність, низьку діелектричну проникність (яка визначає ємність піроелемента і виниклий на ньому піросигнал).

Поліпшення характеристик піроелемента прагнуть одержати з використанням композитної пірокераміки і полімерів. Крім того, потрі-

бно врахувати, що, крім первинного піроефекту, у вільному кристалі є і вторинний піроефект, що виникає завдяки п'єзоелектричному внеску в піроефіцієнт  $\gamma$  через температурні деформації вільного кристала. Внесок у піроефіцієнт від вторинного піроефекту  $\gamma^{(2)}$  зазвичай менший за внесок від первинного піроефекту  $\gamma^{(1)}$ . За величиною  $\gamma^{(2)}$  порівнянний з  $\gamma^{(1)}$  і може мати протилежний знак.

### 8.2.3. Теплові сенсори інфрачервоного випромінювання

Потужність і ККД піроелектричних перетворювачів енергії невеликі, і тому їх основні технічні застосування – вимірювальна техніка. Піроелектрики широко використовують як детектори і приймачі випромінювань, перетворювачі зображень, теплотричні прилади, датчики ударних хвиль і ін.

Типову структуру застосовуваного на практиці полімерного піроелектричного ІЧ сенсора показано на рис. 8.6. На практиці ІЧ випромінювання подається на піроелемент датчика через електромеханічний модулятор теплового потоку. Тепловий сигнал може виявлятися піроелементом тільки в динамічному режимі (у разі вмикання або вимикання опромінення). Як модулятор використовують найчастіше «вертушку», що приводиться в обертання електромагнітним моторчиком, що значно збільшує габарити пристрою.

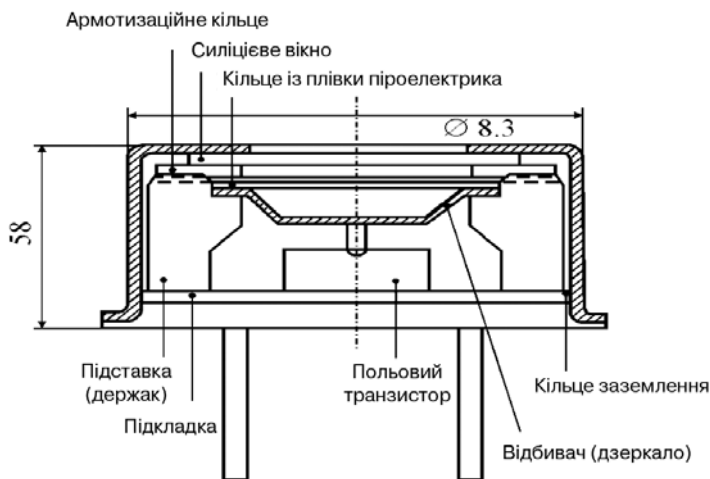


Рис. 8.6. Типовий піроелектричний сенсор

З метою мініатюризації і підвищення надійності конструкцій ІЧ датчиків порівняно недавно стали використовувати п'єзоелектричний біморфний переривач, що сприяє одержанню досить мініатюрних піродатчиків (рис. 8.7).

**Теплометричні перетворювачі** на піроелектриках застосовують для вимірювання температури, теплоємності, теплопровідності, теплообміну й ін. Гранична чутливість таких приладів становить  $10^{-7}$  К. У теплометрії доцільно використовувати поляризовані (монодоменні) сегнетоелектричні кристали з високою точкою Кюрі (наприклад, ніобат або танталат літію). Пірокоефіцієнт цих піроелектричних матеріалів мало змінюється з підвищенням температури в широкому температурному інтервалі і характеризується тимчасовою стабільністю.

Піроелектричні **приймачі теплового й електромагнітного випромінювань** мають високу чутливість і, на відміну від напівпровідникових ІЧ приймачів, не мають потреби в спеціальному охолодженні. Піроприймачі вирізняють низький коефіцієнт шумів і досить широкий спектральний діапазон – можливість індикації випромінювань, що мають власну частоту  $10^9$ – $10^{20}$  Гц (від сантиметрових хвиль до рентгенівських і навіть гамма-променів). Унаслідок особливостей пірофекту (електричної компенсації постійної внутрішньої поляризації) піроприймачі реагують тільки на змінну частину потоку випромінювання, причому швидкість змінювання цього потоку (його модуляція) може досягати  $10^6$  Гц. Значно може змінюватися і діапазон реєстрованих потужностей випромінювання – від  $10^{-9}$  до  $10^9$  Вт. Можна вимірювати також параметри потужних імпульсів випромінювань тривалістю  $10^{-5}$ – $10^{-11}$  с.

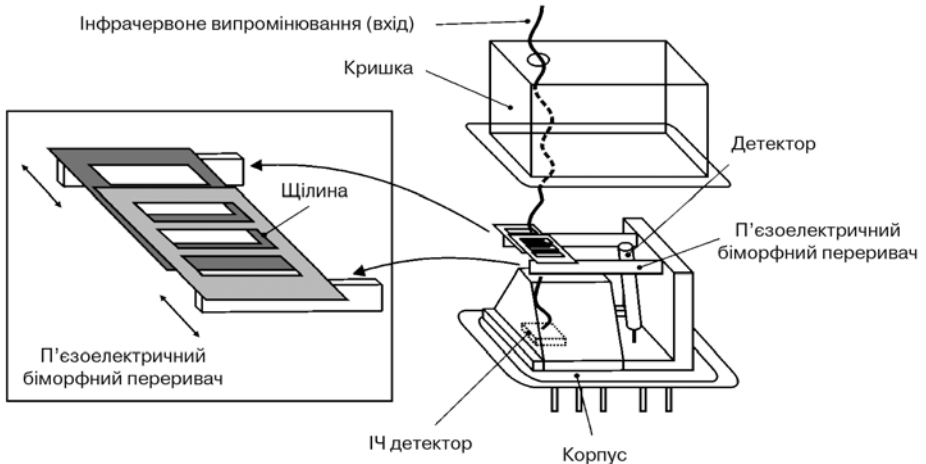


Рис. 8.7. П'єзоелектричний біморфний переривач ІЧ сигналу, що падає на піросенсор

Піроелектричні детектори випромінювання малої потужності використовують для реєстрації потоку частинок і електромагнітного випромінювання в спектральному діапазоні від гамма-випромінювання до сантиметрових хвиль. Їх застосовують для дослідження пучків нейтронів, протонів і дейтронів в експериментах з термоядерного синтезу, а також для вивчення імпульсного і стаціонарного гамма- і рентгенівського випромінювання. Переваги піродетекторів – мають лінійність до високих доз поглиненого випромінювання, не потребують джерел живлення, легко вбудовуються в системи оброблення сигналів. У разі використання в оптичному діапазоні піродетектори мають додаткові переваги – високу рівномірність зональної чутливості до приймальної площі за малою частотною залежності і високої стійкості до механіко-кліматичних і радіаційних впливів.

Піроелектричні детектори потужних імпульсів випромінювання широко використовують у лазерній техніці як вимірювачі потужності й енергії випромінювання лазерів оптичного діапазону (включаючи ультрафіолетовий і інфрачервоний). Крім того, піроелектричні приймачі завдяки великому динамічному діапазону та конструктивно-технологічним перевагам успішно застосовують у вимірювальній техніці, зокрема такі, як теплові приймачі, побудовані за моделлю абсолютно чорного тіла.

#### **8.2.4. Піроелектричні перетворювачі інфрачервоного зображення (тепловізори)**

Ці прилади призначені для перетворення теплових (або радіаційних) зображень в електричні сигнали або у видимі зображення на телевізійному екрані. Інфрачервоне бачення («тепlobачення») має велике значення в медицині й техніці. Одне з найперспективніших вирішень проблеми тепlobачення – розроблення і застосування піроелектричних відіконів – теплових передавальних телевізійних трубок. Теплове зображення у відіконі проектується на пластинку піроелектрика – мішень.

У вакуумному піровідіконі теплове зображення створює на мішені електричний рельєф (тобто розподіл піроелектричних зарядів), який модулює струм електронного променя, що сканує піроелектричну мішень. Модульований потік випромінювання, що поглинається мішенню, зумовлює виникнення на ній теплового рельєфу, який змінюється в часі. Унаслідок піроэффекту виникає зарядовий рельєф, що змінюється в часі і відповідно – розподіл електричного потенціалу на мішені (форма потенціалу не цілком відповідає зарядовому рельєфові внаслідок розтікання заряду). У процесі «зчитування» потенційного рельєфу електронний промінь порядково сканує мішень, і в колі навантаження виникає елект-



ричний струм, що є послідовністю *n-рядків* тривалістю  $\tau$  ( $\tau$  – час зчитування). У результаті перетворення «ІЧ випромінювання – електричний сигнал» на екрані відеоконтрольного пристрою з періодом кадру формується видиме зображення теплового рельєфу.

Галузями застосування піровідників є, наприклад, аерознімання пожеж, що дозволяють на тлі щільного диму виявляти джерело вогню і спрямовувати на ціль засоби гасіння, визначати межі підземних пожеж у вугільних і сланцевих шахтах, сульфідних рудних відвалах і т. ін. Інфрачервоне знімання під час будівництва й експлуатації будинків дозволяє зменшити витрати на їх опалення. Піровідники застосовують також для контролю різних технологічних процесів. Наприклад, вони важливі для оцінювання стану високовольтних ліній передавання за даними вертольотного інфрачервоного знімання, перевірки однорідності ізоляції потужних електричних машин; їх використовують для автоматизованого технологічного контролю електронних компонентів, що під електричною напругою (конденсаторів, резисторів, інтегральних схем). Піровідники потрібні також для вимірювання характеристик випромінювання лазерів у широкому інтервалі потужності і тривалості імпульсів (від гігаджоулів до наноджоулів і наносекунд) та для знімання ІЧ карт Землі із супутників, а планет і комет – з космічних зондів.

Широкого застосування набули піровідники в медичній практиці: вони забезпечують успішну діагностику серцево-судинних і ракових захворювань. Тепловізори дають змогу виявляти глибинні запальні процеси, проводити візуалізацію деталей розгалуження основних коронарних артерій, давати динамічну оцінку кровопостачання міокарда і т. ін.

Приклад приладу візуалізації картини теплового розподілу піровідниковою трубкою схематично показано на рис. 8.8. Випромінювані об'єктом ІЧ хвилі фільтруються і фокусуються за допомогою германієвої лінзи в ІЧ пучок, що надходить на піроелектричну мішень через оптичний переривач. Розподіл температури об'єкта перетвориться на мішені в розподіл електричної напруги. Моніторинг зворотного боку мішені виконують скануванням пучком електронів у звичайній телевізійній трубці. Є підстави очікувати швидкого розвитку цього напрямку внаслідок досягнення потрібної телевізійної здатності за дискримінації різниці температур меншої за 0,1 К, безконтактного дистанційного вимірювання і можливості роботи піроелектричної мішені в широкому інтервалі температур без необхідного для звичайних приймачів ІЧ випромінювання криогенного режиму для зниження власних шумів.

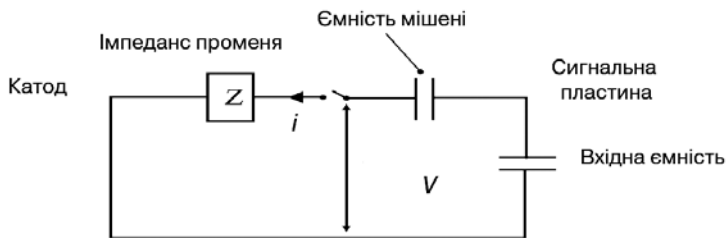
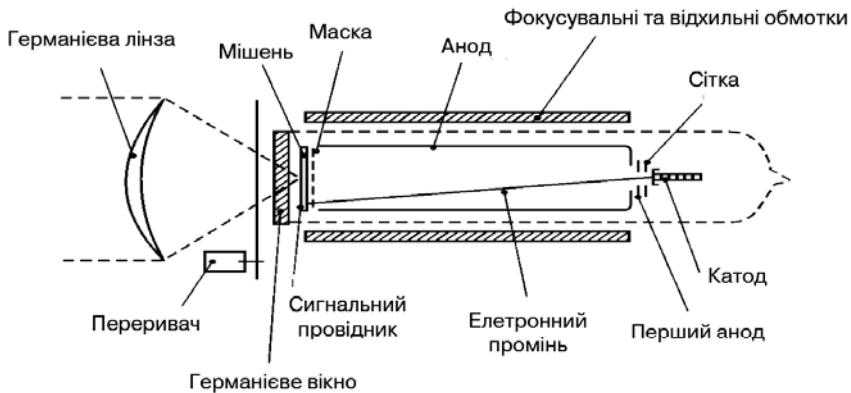


Рис. 8.8. Вакуумний піровідикон

Для мішені відиконів кращий з піроелектричних матеріалів (див. табл. 8.2) – легований домішками тригліцинсульфат ТГС (наприклад, легований лантаном – LaTGS). Хоча монокристали ТГС водорозчинні і недостатньо хімічно стійкі, завдяки високій пірочутливості ТГС їх використовують у відиконах. Контраст теплового зображення при цьому становить частки градуса, чіткість зображення визначається декількома сотнями ліній на мішені. Дослідження показали можливість поліпшення «класичних» піроелектричних матеріалів легуванням ТГС, іонним травленням танталату літію, використанням спеціальної технології одержання надтонких плівок пірополімерів і полярних поліциклічних текстур, а також виявили нові вискоєфективні матеріали – тетраборат літію і прустит для роботи за температур нижчих за мінус 150 °С, борацитні композити і модифіковану пірокераміку на основі титанату свинцю для роботи в умовах підвищених температур.

Останнім часом у військовій техніці почали широко застосовувати мікроелектронні матричні (не вакуумні) піровідикони. Такі чутливі приймачі випромінювання можуть складатися з багатьох піроелементів,

що утворюють *піроелектричну лінійку* (з кількістю елементів кілька десятків) або *піроелектричну матрицю* ( $10^3$ – $10^5$  елементів).

Матричні пристрої дозволяють досліджувати просторовий розподіл випромінювань. Останнім часом розроблено піроелектричні матриці, у яких від 10 до 80 тисяч надмініатюрних піроелементів розміщено на одній силіцієвій пластині процесора. Кожен елементарний піроелемент з'єднаний із входом інтегрального транзистора так, що пластинка  $1,5 \times 1,5$  см<sup>2</sup> являє собою твердотільний ПЧ відикон (ПЧ телевізійний приймач). Такі не охолоджувані приймачі мають дуже велику чутливість, що зростає як корінь квадратний від кількості елементів, і здатні розрізняти температурний контраст 0,1–0,2 градуса.

### **8.3. Фізична природа власної полярності кристалів**

#### **8.3.1. Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей у нецентросиметричних кристалах**

Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – п'єзоэффект. Він можливий у 20 класах кристалів (з 32 можливих класів точкової симетрії). Із цих 20 ацентричних класів кристалів 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 можна назвати «істинними» п'єзоелектриками. Отже, кожен піроелектрик володіє п'єзоэффектом, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках симетрія забороняє (для механічно вільних кристалів) векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. В ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміна гідростатичного тиску або температури не викликають ні об'ємного п'єзоэффекту, ні піроелектричного ефекту. Ці ефекти можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук може спричинити *нескалярним* впливом, а також за особливих граничних умов. Так, об'ємний п'єзоэффект реалізується в п'єзоелектричних композитах, а третинний піроэффект можливий в разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків. Більше того, піввідгук можна отримати в «істинних» п'єзоелектриках і за скалярного теплового впливу, коли граничні умови забороняють частину термодформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків *одновимірною упорядкованістю* (1D), тобто «дипольною» структурою. За аналогією (і з тим же рівнем наближення) в «істинних» п'єзоелектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 8.9).

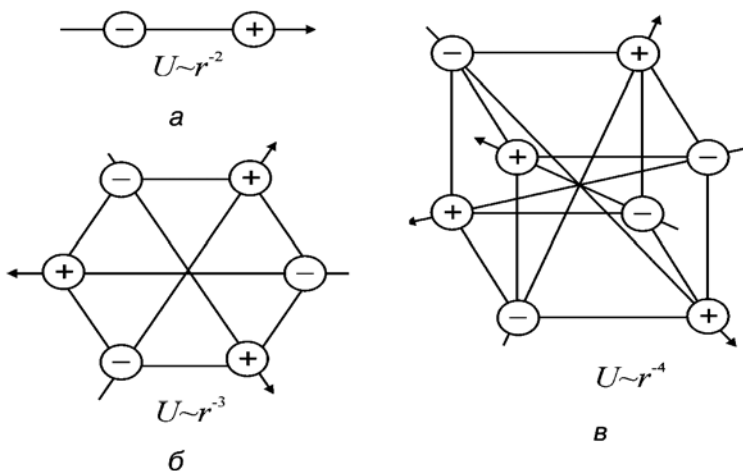


Рис. 8.9. Спрощене подання власної полярності в нецентросиметричних кристалах: *a* – у піроелектриках 10 полярних класів домінує одновимірний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як  $\sim r^{-2}$ ; *б* – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секступоля, при цьому енергія взаємодії спадає з відстанню як  $\sim r^{-3}$ ; *в* – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як  $\sim r^{-4}$

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту  $P_i$  полярність п'єзоелектриків можна бути подати або *секступольним* електричним моментом  $P_{nm}$  (розмірністю  $2D$ , рис. 8.9, б), або об'ємним ( $3D$ ) *октупольним* електричним моментом  $P_{mks}$ , схематично показаним на рис. 8.9, в.

Як відомо, енергія електричного поля, створюваного в навколишньому просторі одиночним електричним зарядом, зменшується з відстанню  $r$  повільно – як  $r^{-1}$ . Енергія електричного поля диполя (у цій моделі – спонтанна поляризація) зменшується з відстанню  $r^{-2}$  значно швидше – пропорційно  $r^{-2}$ . Розрахунок показує, що в разі «потрійного диполя» – секступоля – енергія зменшується в просторі ще швидше за законом  $r^{-3}$ , а у випадку почетверного диполя» – октуполя – темп зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим: пропорційно  $r^{-4}$ .

Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секступольну  $2D$ , так і октупольну  $3D$  власну полярність п'єзоелектричних кристалів і, таким чином, експериментально визначити компоненти як секступольного, так і октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за даними вимірювання ефективних пірокоефіцієнтів, показано на рис. 8.10.

У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація  $P_c$  (електричний момент першого порядку  $M_{11} = P_c$ ) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення  $T_m$ , а модуль пірокоефіцієнта  $|\gamma|$  трохи зростає з підвищенням температури (рис. 8.10, *a*). У нелінійних піроелектриках (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація зменшується з підвищенням температури швидше:  $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$  і спадає до нуля в точці Кюрі  $\theta$ , де пірокоефіцієнт  $|\gamma|$  досягає максимальної величини (рис. 8.10, *б*).

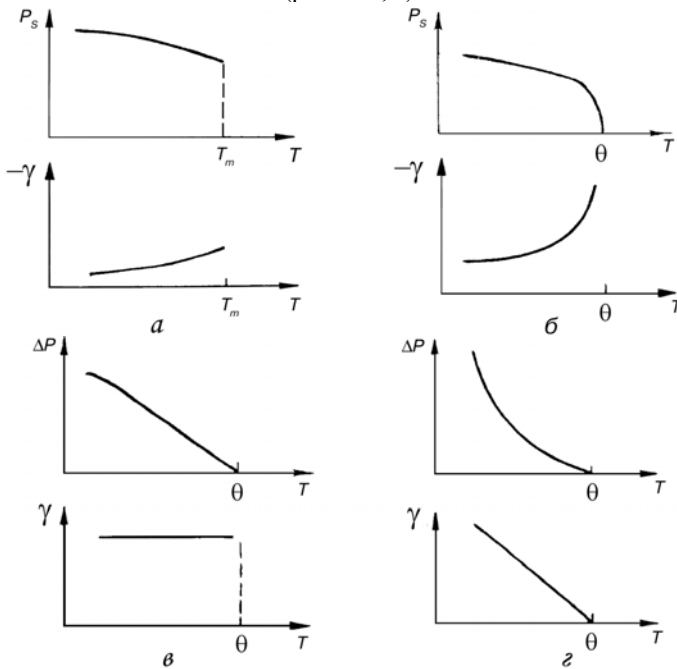


Рис. 8.10. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації  $P_c$ , пірокоефіцієнта  $\gamma$  і мультипольного моменту  $\Delta P$  різних ацентричних кристалів: *a* – піроелектрики; *б* – сегнетоелектрики; *в* – п'єзоелектрики з планарно (2D) скомпенсованою полярністю; *г* – 3D – п'єзоелектрики

У п'єзоелектриках з «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій з'ясовано, що компонента  $\Delta P$  секступоля (електричного моменту другого порядку  $M_{mm}$ ) знижується з підвищенням температури за лінійним законом:  $\Delta P \sim (\theta - T)$ . При цьому пірокоефіцієнт  $|\gamma|$  залишається майже постійним (рис. 8.10, *в*). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 8.10, *г*, компонента  $\Delta P$  октуполя (електричного моменту третього порядку  $M_{mm}$ ) знижується з підвищенням темпе-

ратури за законом:  $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$ , і відповідний пірокоєфіцієнт  $|\gamma|$  з підвищенням температури також зменшується. Темп температурного зниження електричних моментів різного рангу відповідає швидкості зменшення з відстанню електричної енергії елементарного диполя, секступоля й октуполя (див. рис. 8.9).

Як приклад, на рис. 8.11 подано результати докладного експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого «істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала ( $\alpha_1$  і  $\alpha_3$ ), його пружних параметрів ( $S_{kl}$ ) і п'єзоелектричних модулів ( $d_{11}$  і  $d_{14}$ ) змінюються з підвищенням температури за складними законами. У той же час знайдена з «піроелектричних» вимірювань компонента секступоля  $\Delta P$  зменшується з підвищенням температури за регулярним і простим законом  $(\theta - T)$ , де  $\theta$  – температура  $\alpha \leftrightarrow \beta$  ФП у кварці.

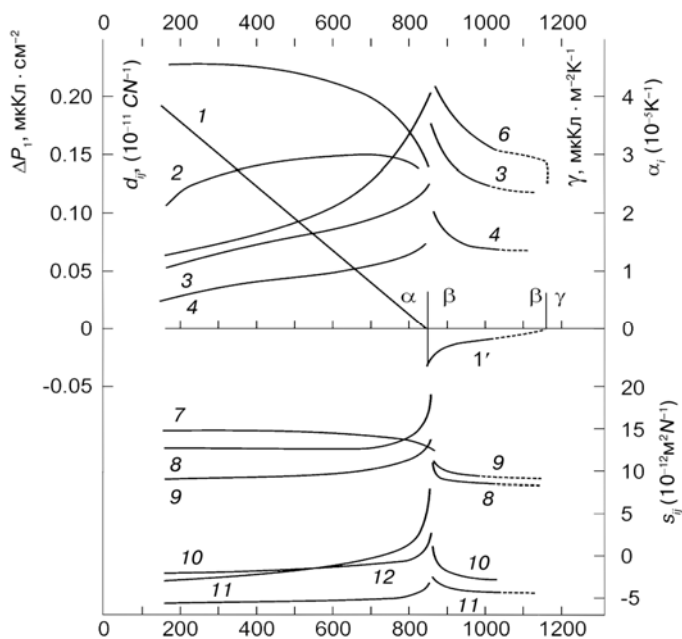


Рис. 8.11. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з основними тепловими й пружними характеристиками цього кристала: 1 – компонента  $\Delta P_{11}$  – за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної  $\alpha$ -фази кварцу; 1' – компонента  $\Delta P_{11}$  – за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній  $\beta$ -фазі кварцу; 2 – пірокоєфіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної  $\alpha$ -фази кварцу; 3, 4 – компоненти  $\alpha_1$  (3) і  $\alpha_3$  (4) – коєфіцієнти термічного розширення кварцу; 5, 6 – компоненти  $d_{11}$  (5) і  $d_{14}$  (6) п'єзомодуль  $\alpha$ -фази кварцу; 7–12 – компоненти пружної піддатливості  $0,5S_{66}$  (7),  $S_{11}$  (8),  $S_{33}$  (9),  $S_{12}$  (10),  $S_{13}$  (11) і  $S_{44}$  (12)

### 8.3.2. Природа спонтанної поляризації – власної полярності кристалів

Природа спонтанної поляризації піроелектриків (і, тим більше, власної полярності п'єзоелектриків) не зводиться тільки до зсувів *іонних* підгруп, але має бути врахована конфігурація *електронної* структури кристала. Відомо, наприклад, що вуглець кристалізується в структурі алмазу. Крім найпоширенішої в природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу  $m\bar{3}m$ , кристалічний вуглець може іноді мати й піроелектричну (в'юртцитну,  $6mm$ ) модифікацію. Особливості розподілу електронної щільності в кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних ґраток. У зв'язку з цим відзначимо, що навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів: селен Se і телур Te мають досить складну кристалічну структуру, – вони належать до п'єзоелектриків типу кварцу (клас симетрії 32). Власну полярність згаданих одноатомних кристалів, мабуть, зумовлено симетрією *електронної структури*.

У зв'язку з розглядом уявлень про *латентну (приховану) полярність* важливо відзначити тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків. Найкращим прикладом подібності цих фізичних механізмів є *поліморфізм*  $\bar{4}3m$  і  $6mm$  симетрій у сульфаті цинку ZnS, що може існувати, як у сфалеритній  $\bar{4}3m$  (п'єзоелектричній), так і у в'юртцитній  $6mm$  (піроелектричній) формах. Першу полярну структуру можна подати *октупольним електричним моментом* елементарної комірки  $4ZnS$ . Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу [111], що перетинаються під кутом  $109,5^\circ$  (див. рис. 8.12, а). У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура електрично цілком скомпенсована.

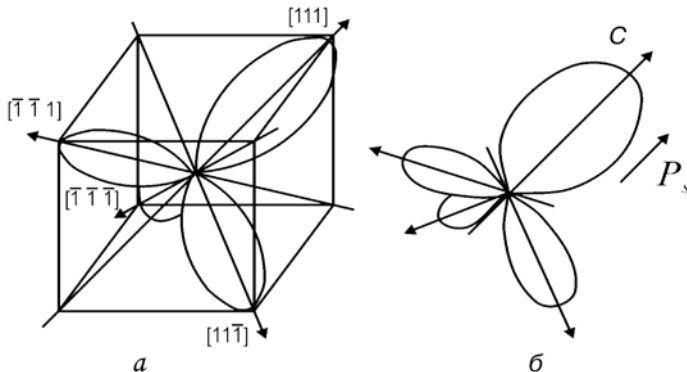


Рис. 8.12. Спрощене подання октупольного електричного моменту в п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою в'юртциту) і його зміна за часткового обмеження механічних деформацій

Друга, в'юртцитна, модифікація ZnS має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* ( $1D$ ), що обумовлює піроелектричні властивості. На рис. 8.12, б показано, як структура в'юртциту із симетрією  $\bar{4}3m$  та скомпенсованим октупольним моментом перетворюється в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією  $6mm$ , у якій, крім октупольного моменту, додатково з'являється і дипольний момент – спонтанна поляризація. Поліморфні структури  $6mm$  і  $\bar{4}3m$  у кристалі ZnS настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою впливає також і зі згаданих вище *електрично індукованих ефектів*: прикладене іззовні електричне поле («електричний зсув») у будь-якому твердому діелектрику індукує полярну вісь (і піроелектричні властивості). Очевидно, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, при цьому штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзо-ефектом. Отже, у разі електричного зсуву (індукованої поляризації) виникають одночасно як піроефект, так і п'єзоэффект. Важливо відзначити, що прикладеним іззовні електричним зсувом ці ефекти неможливо одержати *роздільно* – вони з'являються разом. Зв'язок обох ефектів у цьому разі очевидний. Прояв індукованих електричним зсувом ефектів залежить від величини діелектричної проникності  $\epsilon$ . У більшості діелектриків  $\epsilon < 10$  і індуковані полем ефекти дуже малі. Але ж в області розмитого сегнетоелектричного ФП, де  $\epsilon > 10^4$  і електроіндуковані п'єзо- і піроактивності настільки великі, що набувають технічного застосування.

Ще є багато відомостей про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів – незалежно від їх належності до піро- або п'єзоелектриків. Багато що (зокрема й *електричні* властивості п'єзоелектриків) свідчить про реальну їх латентну полярність.

1. У разі кристалізації п'єзоелектрика з розплаву його *питома вага  $\rho$  зменшується*, на противагу зміні  $\rho$  неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді: збільшення об'єму речовини у процесі кристалізації зумовлено встановленням у ньому полярних зв'язків, зокрема й полярно-нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення  $\alpha$*  у п'єзоелектриках за низьких температур не підкоряється закону  $\alpha \sim T^3$  і найчастіше проходить через нуль в інтервалі температур 10–100 К (рис. 8.13, а), що свідчить про процеси упорядкування в них полярних зв'язків.



3. В ацентричних кристалах коефіцієнт «теплого опору»  $R_t$  (обернений коефіцієнтів теплопровідності) значно перевищує величину  $R_t$  центросиметричних кристалів (рис. 8.13, б). Зниження теплопровідності п'єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (унаслідок сильного зв'язку акустичних і оптичних фононів).

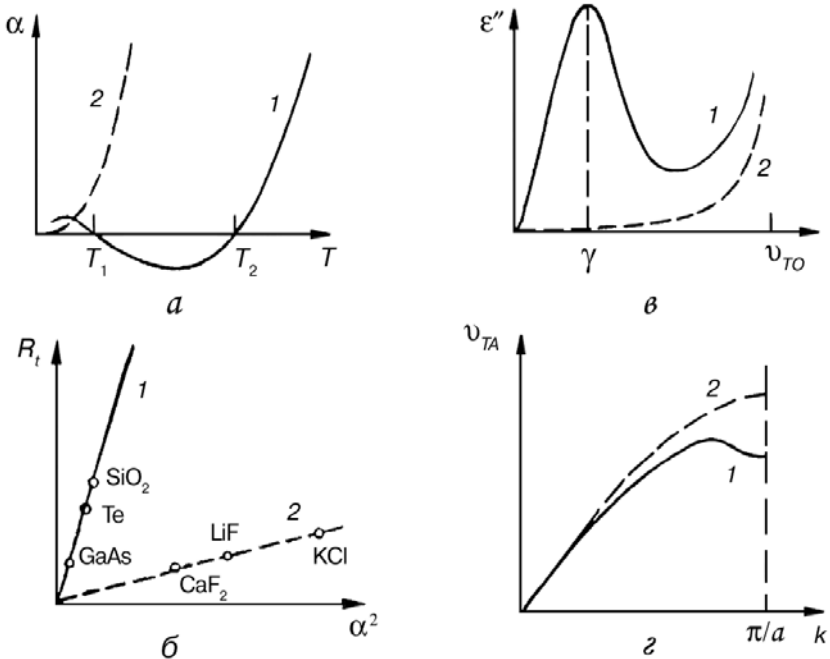


Рис. 8.13. Теплофізичні (а, б) і динамічні (в, г) властивості п'єзоелектричних кристалів (1) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (2)

4. Фундаментальне діелектричне поглинання в п'єзоелектриках стає помітним уже в діапазоні НВЧ. У нецентросиметричних кристалах енергія НВЧ поля, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному зв'язку коливальних мод можуть трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток. Тому поглинання високочастотної енергії фононами в п'єзоелектриках з наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 8.13, в).

5. Особливості теплових і електрофізичних властивостей п'єзоелектриків корелюють з аномалією їх поперечної акустичної моди

поблизу межі зони Бріллюена наприклад у кристалах GaAs і кварцу (рис. 8.13, з). Мінімум у залежності  $v_{TA}(k)$  указує на наявність короткодіючої взаємодії між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

Латентна полярність виявляється в нецентросиметричних кристалах. Наприклад, у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках) спостерігається *уніполярність хімічних властивостей*. Так, у кристалах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у «додатному» напрямі полярно-нейтральної осі  $X$  порівняно з травленням у «від'ємному» напрямі тієї ж осі. Через це «фігури травлення» на «+» і «-» поверхнях  $X$ -зрізів кварцу значно розрізняються. Так само і в кубічному кристалі арсеніду галію хімічні властивості двох протилежних поверхонь (111)-зрізу кристала сильно відрізняються одна від одної.

Латентна полярність впливає не тільки на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й виявляється в їх об'ємних властивостях: відомо, що в додатному і від'ємному напрямках полярно-нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються *механічні властивості* (наприклад, міцність, твердість).

Отже, подібність фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором мультиполів. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. Їх секступоль можна подати як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секступолей. У разі «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але виявляється вона може за певних граничних умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів (рис. 8.12). Певне спотворення мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанної» поляризації. П'єзоелектрик перетворюється в «штучно створений піроелектрик». На рис. 8.12, а показано електричний момент, цілком скомпенсований за чотирма просторовими діагоналями кубічного нецентросиметричної елементарної комірки, так що за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється; на рис. 8.12, б зображено, як октуполь, унаслідок спеціального часткового обмеження деформацій, один з полярно-нейтральних напрямів перетворюється в особливий полярний напрям з дипольним компонентом  $P_c$ . Відповідно до принципу Кюрі кристал перетворюється в «штучний піроелектрик». У відомому піроелектрику *танталаті літію* епіюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 8.12, б.

## 8.4. Штучний піроелектр – тер- моп'єзоелектрика

За спеціальних граничних умов для будь-якого п'єзоелектрику можна одержати лінійний електричний відгук на скалярний зовнішній вплив – тобто *піроелектр*. У разі застосування п'єзоелектриків значно розширюється вибір матеріалів для виготовлення елементів неохолоджуваних неселективних (теплових) приймачів випромінювання, а також стає можливим створювати нові поліфункціональні пристрої електронної техніки.

У зв'язку з розвитком мікроелектроніки постала потреба в посиленні вимог до компонентів електронних пристроїв не тільки до їх масагабаритних показників, але й (що більш важливо в перспективі) до сумісності з інтегральною напівпровідниковою технологією. Існуючі піроелектричні приймачі теплового випромінювання будують на базі піроелектричних матеріалів, що належать до 10 полярних класів кристалів. Однак серед відомих піроелектриків немає матеріалів, споріднених за структурою з базовими напівпровідниками (Si або GaAs), і тому проблема їх сумісності з *інтегральною* технологією залишається невирішеною. Застосовувана тепер гібридна технологія складна й дорога. Водночас останні дослідження показують, що піроелектричний ефект (зміна поляризованості за однорідної зміни температури) спостерігається у всіх 20 класах п'єзоелектричних кристалів. При цьому дуже важливо, що й перспективні напівпровідники типу GaAs одночасно мають п'єзоелектричний ефект і забезпечують створення інтегральних пристроїв. Силіцій (Si) може бути інтегрально сполученим з добре відомим п'єзоелектриком – кварцом (SiO<sub>2</sub>).

Для того щоб у п'єзоелектричному кристалі виявлявся ефект, подібний до піроелектричного ефекту, потрібно:

- використовувати *полярний зріз* ацентричного (нецентросиметричного) кристала;
- створити для нього умови щодо *анізотропного обмеження* деформацій.

### 8.4.1. Модельний опис термоп'єзоелектрики

Як простий приклад розглянемо кристал кварцу тригонального класу (32-точкової симетрії). В *основній* кристалографічній установці кварцу його поздовжній п'єзоелектр характеризується модулем  $e_{11}$ , а поперечний п'єзоелектр – модулем  $e_{12} = -e_{11}$ . Кристали цього класу мають також зсувні модулі  $e_{14}$  і  $e_{15}$ , але для спрощеного подання геомет-

рію зразків і постановку експерименту вибирають такими, щоб *виключити зсувні деформації* і пов'язані з ними ефекти.

Із кристала кварцу вирізають прямокутну пластинку (або диск), зорієнтовану перпендикулярно до полярної осі другого порядку, наприклад осі «1» (її еквівалентні осі 1' і 1''). Такі пластинки показано на рис. 8.14, *a*. Заштрихований на рис. 8.14, *б* зріз кристала, названий «зрізом Кюрі», або *X*-зрізом характеризується максимальним п'єзо ефектом. Це видно із *вказівної поверхні п'єзомодуля*  $e_{11}$ , зображеної в полярних координатах та описаної виразом:  $e_{11}(\theta) = e_{11\max}\cos 3\theta$ . У кристалах класу 32 (точкової симетрії) уздовж декартової осі 2 (і еквівалентних їй осей 2' і 2'', або *Y*-осей), а також уздовж *Z*-осі третього порядку 3 п'єзо ефекту не виявляється.

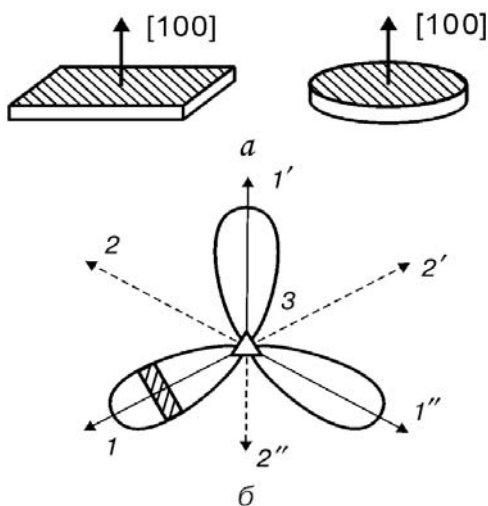


Рис. 8.14. Зображення ТПЕЛ у кварці: *a* – пластинки з  $\alpha$ -кварцу зрізу [100] – «зрізу Кюрі»; *б* – перетин вказівної поверхні п'єзомодуля  $e_{11}$  кристалів кварцу (штрихами показано орієнтацію «зрізу Кюрі»)

Спочатку покажемо, що за однорідної деформації, викликаної однорідним нагріванням або однорідним (гідростатичним) стисненням, п'єзоелектричний кристал кварцу ніякої полярності не виявляє. П'єзоелектричні модулі кварцу можна подати матрицею:

$$e_{in} = \begin{vmatrix} e_{11} & e_{12} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{25} & e_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{причому:} \quad \begin{cases} e_{11} = e_{12}; \\ e_{25} = e_{14}; \\ e_{26} = 2e_{11}. \end{cases}$$

Якщо пластинки кварцу зрізу Кюрі (рис. 8.14, а) піддати *однорідній* деформації  $x_n$ , то п'єзоелектричний ефект  $P_i = e_{ij}x_j$  не спричинить появи електричної поляризації й електричного потенціалу на металізованих широких гранях пластинок:

$$P_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3 + e_{14}x_4 + e_{15}x_5 + e_{16}x_6 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 = 0,$$

тому що *зсувні* деформації  $x_4, x_5$  і  $x_6$  за *однорідного* впливу не збуджуються, а п'єзомодулі  $e_{13} = 0$  і  $e_{12} = -e_{11}$ . Рівність деформацій  $x_1 = x_2$  за термічного впливу ( $x_1 = \alpha_1 d$  і  $x_2 = \alpha_2 d$ ) обумовлено рівністю коефіцієнтів термічного розширення кварцу  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Відзначимо, що в разі гідростатичного впливу на кварц коефіцієнти пружної твердості  $c_{11}$  і  $c_{12}$  однакові.

Отже, індукування в п'єзоелектрику термічної або пружної *однорідної* деформації не зумовлює його поляризації, оскільки п'єзоелектричний внесок деформацій у  $P_1$  взаємно компенсується (рис. 8.15, з).

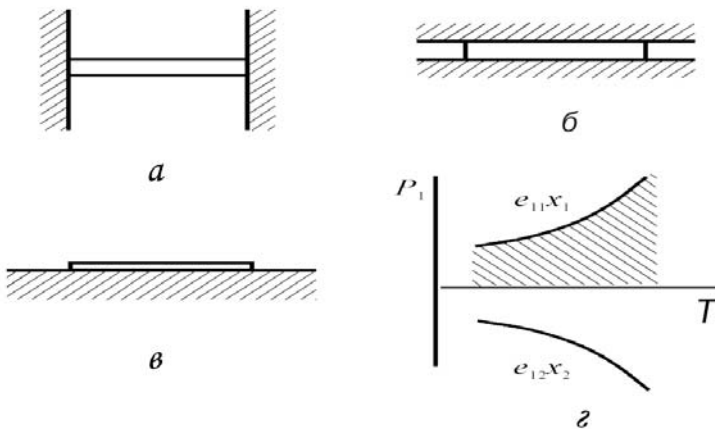


Рис. 8.15. Механічно «затиснені» (частково) п'єзопластинки кварцу: а – заборонено тангенціальні деформації; б – заборонено нормальні деформації; в – дозволено нормальні деформації але заборонено тангенціальні (саме такі «планарно затиснені» зразки застосовували у дослідженнях); з – температурна залежність полярного відгуку (поляризації  $P_1$ )

Припустімо тепер, що один з видів деформації пластинок не може реалізуватися (рис. 8.15, а, б). Наприклад, можна «заборонити» тангенціальні деформації ( $x_2 = 0$  і  $x_3 = 0$ ), якщо жорстко закріпити пластинку на масивній «нестисливій» підкладці з нульовим коефіцієнтом термічного розширення (рис. 8.15, в). У цьому разі як однорідний термічний вплив, так і гідростатичне стискання спонукають до виникнення полярного від-

гуку  $P_1 = e_{11}x_1$ . Аналогічну «заборону» на нормальну (перпендикулярну до поверхні пластинки) деформацію  $x_1 = 0$  із «здатністю» тангенціальних деформацій (рис. 8.15, б) викликав би відгук протилежної полярності  $P_1 = e_{12}x_2$  (експериментально реалізувати другий випадок трудно).

У випадку «заборони» планарної деформації  $x_2$  полярний відгук  $e_{12}x_2$  також заборонений, а «дозволена» поляризація  $P_1 = e_{11}x_1$ , змінюючись з температурою, виявляється в піроефекті. Таким чином, «заборона» або істотне обмеження одного з видів деформацій **перетворює п'єзоелектрик у штучний піроелектрик**, що має як лінійний теплоелектричний відгук, так і об'ємний п'єзомодуль.

Цей ефект визначають як зміну поляризованості механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідної зміни температури. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними механічними граничними умовами, анізотропно обмежуючи термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно анізотропно напружений (рис. 8.16). Нагріта над повітряною порожниною кварцова мембрана не може розширюватися в площині, бо жорстко «посаджена» торцями на силіцій і генерує сигнал, що надходить через внутрішній електрод на затвор польового транзистора.

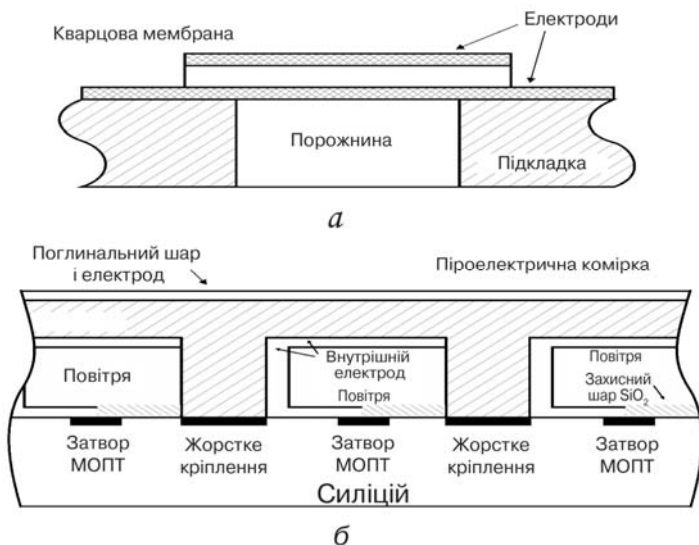


Рис. 8.16. Застосування штучного піроефекту в тонких (100)-пластинках кварцу: а – кварцова мембрана на підкладці з плавленого кварцу, ІЧ підсвічування знизу через порожнину-отвір; б – комірка ІЧ матриці «кварц на силіції», ІЧ підсвічування зверху

Коефіцієнт  $\gamma^*$  (аналогічний пірокоєфіцієнту), що характеризує цей штучний «термоп'єзоелектричний ефект» (ТПЕЛ), залежить від піроелектричних, пружних і теплових властивостей ацентричних кристалів, а також від способу обмеження деформації:

$$\gamma^* = \gamma_i^{xi,E} = d_{im}^T \lambda_m^*$$

де  $\lambda_m^*$  – ефективний термопружний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс « $i$ » при параметрі  $\gamma_i$  означає, що лише частина компонентів тензора пружних напружень дорівнює нулеві.

Просторовий розподіл ТПЕЛ-чутливості в кристалах типу кварцу показано на рис. 8.17 порівняно з розподілом пірокоєфіцієнта звичайних піроелектриків. Для розрахунку пірокоєфіцієнта в «косих» зрізах (під кутом  $\vartheta$  до напрямку полярної осі) використовують рівняння  $P = P_c \cos \vartheta$ . Таким чином, **вказівною поверхнею** для піроелектричного коефіцієнта  $\gamma$  є сфера (рис. 8.17, *a*). Друга сфера означає, що зі зміною полярності (тобто у разі перевероту піроелектричної пластинки) зміниться тільки знак, але не значення піро ефекту.

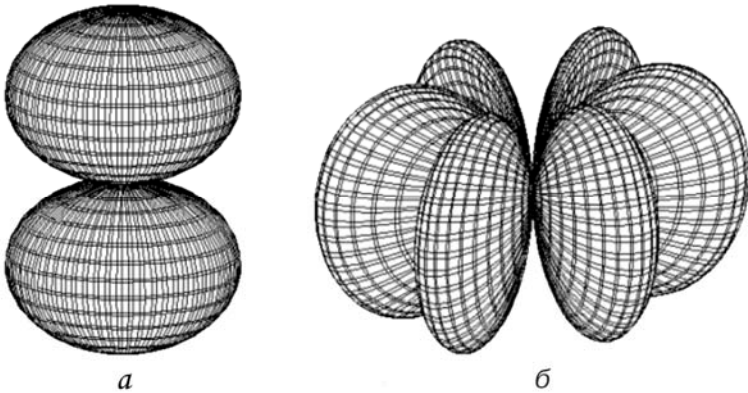


Рис. 8.17. Вказівні поверхні орієнтації полярного відгуку - піро ефекту:  
*a* – у звичайному полярному кристалі - піроелектрику;  
*б* – у кристалі кварцу в умовах часткового обмеження деформацій

Розподіл ТПЕЛ коефіцієнта  $\gamma^*$  у кристалах симетрії кварцу, показаний на 8.17, *б*, більш складний. У кварці є не одна полярна вісь, як у класичному піроелектрику, а три осі, кожна з яких має як додатний, так і від'ємний напрям. Звідси фігура просторового розподілу  $\gamma^*$  кварцу нагадує шість мигдалеподібних поверхонь, з'єднаних у центрі. Видно, що як у  $Z$ -напрямі, так і в трьох  $Y$ -напрямах штучний піро ефект ТПЕЛ не виявляється. Проводячи радіуси-вектори з центра фігури можна визначити величину ТПЕЛ ефекту в будь-якому зрізі кварцу. Видно, що максимальний ефект виявляється уздовж кожної з трьох вісей  $X$ .

Розрахунки й експеримент показують, що пірочутливість за штучно реалізованого ТПЕЛ для деяких п'єзоелектриків не уступає сегнетоелектрикам: у різних кристалах *п'єзоелектриків* в умовах «часткового затиснення» коефіцієнт  $\gamma^* = 1-100$  мкКл · м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>.

У п'єзоелектриках, як відомо, відзначається і так званий *третинний* піроефект, зумовлений температурними механічними напруженнями, що виникають у них під впливом градієнта температури в процесі нерівномірного нагрівання. Однак третинний ефект порівняно малий, хоч і використовується для детектування потужних імпульсів лазерного випромінювання.

Індукування піроелектриків у п'єзоелектриках можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього (принцип Кюрі). У наведеному аналізі ефекту симетрія впливу задається однозначно – обмеженням усіх деформацій кристала, крім однієї, – уздовж п'єзоелектричної осі. У випадку третинного піроефекту симетрія впливу на кристал чітко не визначалася.

Для розрахунку ефективного пірокоефіцієнта  $\gamma^* = \partial P_i / \partial T$  використовують термодинамічні рівняння стану ацентричного, але не піроелектричного кристала, строгий розв'язок яких наведено далі. Кристал при цьому передбачається короткозамкненим ( $E = 0$ ):

$$\begin{aligned} dx_n &= s_{mn}^T dX_n + \alpha^E dT; \\ dP_i &= d_{in}^T dX_n, \end{aligned} \quad (8.18)$$

де  $s_{mn}^T$  – тензор пружної піддатливості. Граничні умови такі самі, як і зображені на рис. 8.14, *а, б*. Розв'язання рівнянь (8.18) для кристалів тригонального класу (до яких належать кварц) приводить до такого співвідношення:

$$\gamma^*_{100} = d_{11}(\alpha_1 s_{33} - \alpha_3 s_{13}) [s_{11} s_{33} - (s_{13})^2]^{-1}. \quad (8.19)$$

Для кварцу  $\gamma^*_{100} = 2,6$  мкКл · м<sup>-2</sup> · К<sup>-1</sup>, для інших кристалів цього класу штучний «піровідгук» наведено в табл. 8.4.

Таблиця 8.4.

Коефіцієнти індукованого піроефекту різних ацентричних кристалів за температури 300 К,  $\gamma^*$ -ефективного пірокоефіцієнта, мкКл · м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>

Клас 32	$\gamma^*_{[100]}$	Клас 3m	$\gamma^*_{[010]}$	Клас $\bar{4}3m$	$\gamma^*_{111}$
Кварц	2,6	Прустит	10	Фосфід галію	0,6
Берлініт	5,7	Піраргірит	15	Шіллейт	0,7
Кіновар	8,7	Танталат літію	20	Арсенід галію	1,5
Телур	10	Ніобат літію	40	Сфалерит	1,9



Наприклад, до тригональної системи симетрії належить і полярний клас  $3m$ . Ніобат і танталат літію, що належать до цього класу симетрії, широко використовують у техніці, так само, як піроелектрики. Однак «особливою» (векторною) полярною вісю в цих кристалах є вісь *третього порядку*: вісь [001]. Водночас розглянутий тут ТПЕЛ спостерігається в цих кристалах уздовж кожної з трьох осей *другого порядку*, наприклад, уздовж осі [010]. Для розрахунку ТПЕЛ «пірокоефіцієнта» у цьому разі замість п'єзомодуля  $d_{11}$  варто використовувати п'єзомодуль  $d_{22}$ . Величина  $\gamma^*_{010}$  для кристалів класу  $3m$  вища, ніж для кристалів класу  $32$  (табл. 8.4), причому для ніобату літію цей коефіцієнт лише незначно відрізняється від пірокоефіцієнта вільного кристала в полярному напрямі ( $\gamma^*_{001} \approx 60$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>).

У кристалах кубічного класу  $\bar{4}3m$  полярні напрями відповідають осям третього порядку (табл. 8.4) і «пірокоефіцієнт» виражається формулою

$$\gamma^*_{111} = 2\sqrt{3} d_{14} \alpha (4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}.$$

Для кубічного класу  $23$  (і п'єзоелектричного також) штучний пірокоефіцієнт  $\gamma^*_{111}$  розраховують за цією ж формулою. Цікаво відзначити, що його значення досить велике для кристалів силенітів (клас  $23$ ). Деякі з них, наприклад  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  і  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , добре освоєні промисловістю і застосовуються в електронній техніці.

Як розрахунок, так і експеримент показали, що за температури 300 К для силенітів  $\gamma^*_{111} = 25$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>. Розрахункові формули коефіцієнта  $\gamma^*$  тетрагональних, орторомбічних і моноклінних класів складніші, але серед цих кристалів трапляються п'єзоелектрики з коефіцієнтом  $\gamma^* = 10\text{--}10^3$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>. Наведемо для порівняння такі значення:

**Коефіцієнт  $\gamma$ , мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>:**

*Лінійні піроелектрики:*

в'юртцит (ZnS) – 0,4;

турмалін – 3–6.

*Нелінійні піроелектрики (сегнетоелектрики):*

ніобат літію – 60;

танталат літію – 180;

титанат барію – 200;

тригліцинсульфат – 330.

Переваги п'єзоелектриків полягають у тому, що вони вже освоєні електронною промисловістю. Кристали кварцу, силенітів, арсеніду галію й інші, нерозчинні у воді, являють собою хімічно, термічно і радіаційно стійкі матеріали. П'єзоелектричні кристали мають порівняно із сегнетоелектричними кристалами більшу механічну міцність, високу термостабільність і тимчасову стабільність параметрів, меншу діелектричну проникність і втрати tg $\delta$ . Висока ме-

ханічна добротність п'єзоелектричних кристалів ( $Q_{\text{мех}} = 10^3\text{--}10^6$ ) дозволяє в  $10^2\text{--}10^5$  разів підсилувати «піровідгук» в околі електромеханічного резонансу.

Одночасно з електромеханічним у термоп'єзоелектричних елементах може бути збуджений електромагнітний резонанс хвиль НВЧ, що ще більше підвищує чутливість перетворювача-детектора. У сегнетоелектриках у діапазоні НВЧ відбувається дисперсія  $\epsilon$ , що збільшує діелектричні втрати ( $\text{tg}\delta = 0,1\text{--}1$ ), тому в більшості сегнетоелектричних піроперетворювачів НВЧ резонанс неможливий. У п'єзоелектричних кристалах, навпаки, НВЧ дисперсії немає, і  $\text{tg}\delta = 10^{-3}\text{--}10^{-5}$ , що забезпечує високу електричну добротність елементів  $Q_{\text{ел}} = 1/\text{tg}\delta$ . Поліфункціональні властивості термоп'єзоперетворювача обумовлені подвійним резонансом і піродетектуванням. Таким чином, той самий кристалічний елемент являє собою частотно-вибірний НВЧ пристрій, смуговий радіочастотний фільтр і піродетектор. Несуча частота може лежати в кожному з діапазонів НВЧ 0,3–100 ГГц, а частота сигналу, що модулює сигнал, 0,01–100 МГц. Вибір п'єзоелектрика для перетворювача залежить від НВЧ діапазону: чим вища частота, тим нижчою має бути величина  $\epsilon$ , від якої залежать втрати в металевих електродах. Надвисокочастотний резонанс за частот 10–100 ГГц зазвичай забезпечується на ділянці смугової лінії, виготовленої на активному елементі і кратній чверті довжини хвилі в діелектрику. У цьому діапазоні частот доцільно використовувати  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  і  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$  ( $\epsilon = 16$ ), напівізолувальний арсенід галію ( $\epsilon = 12$ ), кварц ( $\epsilon = 4,5$ ). За частот 0,3–10 ГГц доцільно використовувати силеніти  $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  і  $\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$  ( $\epsilon \cong 40$ ), а також несегнетоелектричний Y-зріз ніобату літію ( $\epsilon = 50$ ).

У більшості випадків тверда підкладка для активного елемента не потрібна. Обмеження частини деформацій забезпечується електромеханічним затисненням елемента (для тонкого диска – радіальним п'єзорезонансом, для протяжного стрижня – поздовжнім резонансом). Ефективність розглянутого поліфункціонального НВЧ пристрою залежить від «пірокоєфіцієнта», а також від механічної й електричної добротностей застосовуваного п'єзоелектрика (табл. 8.5).

Таблиця 8.5.

Електричні параметри деяких п'єзоелектриків

Кристал	$\epsilon$	$\gamma^*$ мкКл·м <sup>-2</sup> К <sup>-1</sup>	$Q_{\text{ел}}$	$Q_{\text{мех}}$
Силеніти	40	20–30	3000	$10^4$
Y-зріз ніобату літію	50	30–50	1000	$10^5$
Евлітіни	16	10–20	5000	$10^4$
Арсенід галію	12	1,5–2,5	5000	$10^3$
Кварц	4,5	2,6	10000	$10^5$

Показано принципову можливість технічного застосування штучної піроелектрики в кристалах кварцу і гібридних інтегральних ПЧ матрицях. Експериментально досліджено піроелектричні властивості тонких (20–50 мкм) пластинок кварцу «зрізу Кюрі», жорстко закріплених на підкладці з плавленого кварцу, у якій вирізано отвір діаметром близько 1 мм для опромінення модульованим ПЧ потоком (рис. 8.16, а). Експериментально обмірюваний ТПЕЛ відгук виявився на 30–50 % більшим від теоретичного розрахунку – за рахунок «мембранного ефекту», що підсилює відгук.

Такі ж мембрани, але розмірами 100–200 мкм, витравлені комірчастою сіткою на тонкій кварцовій пластинці з орієнтацією [100], передбачається жорстко закріпити на матриці транзисторів, приготованій на монокристалі силіцію (рис. 8.16, б). Утворена матриця з комірчастої кварцової пластинки – піроприймача міститься у фокальній площині ПЧ зображення і має більшу виявляльну здатність, ніж відомі матриці такого типу. Річ у тім, що діелектричні втрати кристалів кварцу, в якому  $\text{tg}\delta \sim 10^{-5}$ , на три порядки за величиною нижчі, ніж діелектричні втрати у кристалів піроелектрика-рекордсмена ТГС (використовуваного як мішень у піровідиконі) або застосовуваної у матричних сенсорах піроелектричної кераміки.

Таким чином, на підставі розглянутого ефекту – індукування піроелектричного відгуку в п'єзоелектричних кристалах – істотно розширюється клас матеріалів, придатних для створення теплових приймачів випромінювання. Серед п'єзоелектричних матеріалів наявні кристали, інтегрально сумісні з базовими матеріалами електронної техніки (наприклад, із силіцієм і арсенідом галію). Оцінка їх пірочутливості показує, що вони можуть конкурувати з існуючими піроелектричними матеріалами.

#### **8.4.2. Термодинамічний опис термоп'єзоелектрики**

Уводиться уявлення про термоп'єзоелектрику (ТПЕЛ), індукованому *однорідним нагріванням* ацентричного кристала, у визначеному зрізі якого штучно *обмежується частина термічних деформацій*. Далі отримано розрахункові співвідношення, що дозволяють визначити ТПЕЛ коефіцієнт (аналогічний пірокоефіцієнтові) для різних класів ацентричних кристалів за компонентами тензорів п'єзомодуля, пружної піддатливості і термічного розширення.

Як уже згадувалося, звичайна піроелектрика визначається як зміна спонтанної поляризованості  $P_c$  механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури  $T$ . Піроєфект складається з первинного і вторинного ефектів  $\gamma_i^E = \gamma_i^{(1)} + \gamma_i^{(2)}$ . Внесок первинного піроєфекту визначають під час дослідження цілком «затисненого крис-

тала», який немає деформації,  $x_n = 0$ , тобто  $\gamma^{(1)} = \gamma_i^x$ . Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці піроефіцієнтів вільного і затисненого кристалів  $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i^E - \gamma_i^x$  і може бути розрахований за формулою (8.1).

Для одержання теплоелектричного відгуку в п'єзоелектриках необхідно мати або неоднорідний вплив (градієнт температури за зразком), або неоднорідні граничні умови. Розглянемо перший випадок.

Відомо, що неоднорідний термічний вплив зумовлює в п'єзоелектриках полярний відгук. У ранніх дослідженнях це явище називали «актиноелектрикою», пізніше Кеді визначив реакцію ацентричного кристала на нерівномірне нагрівання як «*третинна піроелектрика*». Третинний ефект був визначений більш чітко як температурна зміна поляризованості п'єзоелектрика, що індукується термічними напруженнями:

$$dP_i = d^T_{im} c_{mn}^{x,E} (x_n - \alpha_n^{x,E} dT).$$

Раніше передбачалося, що за третинний ефект відповідає тільки неоднорідне нагрівання, хоча й було показано, що однорідний градієнт температури не може призвести до істотного пірвідгуку, оскільки кристал деформується й напруги не виникають. Далі буде показано, що і в разі однорідного теплового збудження п'єзоелектрика (коли  $\text{grad } T = 0$ ) можна одержати полярний відгук, якщо створити умови, що виключають частину термічних деформацій. У такому випадку термодформація індукує п'єзоелектричну поляризацію, що через часткове затиснення кристала не може бути скомпенсована. При цьому стан кристала однаковий у всіх його точках – однорідно-напружений. В експерименті анізотропне обмеження термічних деформацій можна реалізувати різними способами: штучним закріпленням тонкої п'єзоелектричної пластинки на твердій підкладці, природним обмеженням радіальних деформацій тонкого диска від вище частоти п'єзорезонансу та ін.

Таким чином, **термоп'єзоелектричний ефект** визначається як індукована механічними напруженнями поляризованість електрично вільного, але механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідного теплового впливу. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними граничними умовами, що анізотропно обмежують термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно, але анізотропно напружений.

Термоп'єзоелектрика максимально виявляється в напрямі якої-небудь з полярних п'єзоелектричних осей ацентричного кристала, що під впливом термоіндукованого механічного напруження трансформується (відповідно до принципу Кюрі) в особливу полярну вісь. Отже, п'єзоелектрик за визначених граничних умов виявляє себе як піроелектрик. У той же час у відомих піроелектриках можна індукувати полярний відгук у напрямі, що відрізняється від напрямку особливої полярної осі вільного кристала.

Ефективний пірокоефіцієнт (у разі ТПЕЛ) залежить як від п'єзоелектричних, пружних і теплових властивостей кристала, так і від способу обмеження термодформацій:

$$\gamma_{\text{ТПЕЛ}}^* = \gamma_k^{Xk,E} = d_{km}^T \lambda_m^*,$$

де  $\lambda_m^*$  – ефективний термпружний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс при ТПЕЛ коефіцієнті  $\gamma_k$  указує на те, що лише частина компонентів тензора пружних напружень  $X_k$  дорівнює нулеві (на відміну від формули (8.1)). Для різних п'єзоелектриків  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}} = 10^{-6} - 10^{-4}$  Кл · м<sup>-2</sup> К<sup>-1</sup>, тобто ефект порівнянний за величиною з піроефектом у сегнетоелектриків. Розмірність  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$  відповідає розмірності пірокоефіцієнта  $\gamma_i^E$ , оскільки часткове затиснення перетворює п'єзоелектрик у «штучний піроелектрик». Цей ефект можна класифікували як «вторинний» через подібність способів розрахунку  $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$  і  $\gamma^{(2)}$ , однак це визначення неправильне, оскільки вторинний піроефект виявляється у *вільних* кристалах, а ТПЕЛ лише в *частково затиснених*.

Становить інтерес порівняння термоп'єзоелектричного ефекту з «третинним піроефектом». Відповідно до визначення Кеді третинний ефект, як і ТПЕЛ, зумовлений температурними напруженнями п'єзоелектриків. Однак напруження третинного піроефекта спричинені просторово розподіленою неоднорідністю нагрівання кристала (причому однорідний градієнт температури не зумовлює третинного піроефекту). Термоп'єзоелектрика, як і звичайний піроефект, виявляється під час *однорідного нагрівання* або охолодження кристала. Термоп'єзоелектрика виникає в разі обмеження заданих деформацій кристала, тобто в результаті неоднорідних граничних умов, що в традиційних піроелектриках призводять до заборони вторинного піроефекту.

В усіх випадках індуковану в п'єзоелектриках піроелектрику можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього. Найточнішим (але не коротким) визначенням описуваного в цій роботі фізичного ефекту була б «піроелектрика в частково затиснутих п'єзоелектриках», але і використовуваний термін «термоп'єзоелектрика» коротко і досить чітко вказує на фізичний механізм обговорюваного явища.

Формулу (8.1) було отримано з термодинамічного потенціалу Гібса для пірокоефіцієнта кристалів з особливим полярним напрямом, коли незалежними змінними є  $X$ ,  $E$  і  $T$ , а залежними – деформація  $x$ , електрична індукція  $D$  і ентропія  $S$ . У цьому разі рівняння стану піроелектрика записують так:

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + d_{mi}^T dE_i + \alpha^{X,E} dT; \\ dD_j &= d_{jm}^T dX_m + \varepsilon_{ij}^{X,T} dE_i + p_j^X dT; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m + \gamma_j^X dE_j + C^{E,T} dT, \end{aligned} \quad (8.20)$$

де  $s_{mn}^{X,E}$  – тензор пружної піддатливості;  $S$  – ентропія;  $C^{E,T}$  – теплоємність. Для п'єзоелектриків у найпростішій експериментальній ситуації, коли кристал електрично вільний (тобто закорочений,  $E = 0$  і  $D = P$ ), і, якщо немає спонтанної поляризації, а «істинний» пірокоефіцієнт  $\gamma_j = 0$ , тоді рівняння (8.20) набудуть вигляду

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + \alpha^{X,E} dT; \\ dP_j &= d_{jn}^T dX_n; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m C^{E,T} d/T. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Верхні індекси, що позначають термодинамічний стан кристала, у подальшому аналізі випускаються; зміна ентропії не розглядається. Оскільки передбачається сталість (незмінність)  $E$  і  $T$ , то для частково затиснених п'єзоелектриків розраховують ізотермічний «штучний пірокоефіцієнт»  $\gamma_{\text{ТТЕЛ}} = \partial P / \partial T$ .

Рівняння (8.21) можна конкретизувати, задаючи граничні умови. Згідно з експериментальними дослідженнями і деякими практично застосовуваними піроелектричними пристроями припустимо, що «нескінченна» тонка п'єзоелектрична пластинка «ідеально» закріплена на товстій твердій підкладці з коефіцієнтом термічного розширення  $\alpha_n = 0$ . Товщина цієї пластинки  $h$  має бути істотно меншою від глибини проникнення в неї температурної хвилі  $l = (2a/\omega)^{1/2}$ , де  $a$  – температуропровідність п'єзоелектрика;  $\omega$  – частота модуляції теплового потоку. Як наслідок градієнтом температури в п'єзоелектрику можна знехтувати, підкладка під дією температурних хвиль не буде деформуватися, якщо  $\alpha_n = 0$ . У результаті тангенціальні деформації п'єзоелектрика цілком пригнічуються, а дозволеною залишається тільки деформація по товщині пластини у бік вільної поверхні. Зсувні деформації однорідним тепловим потоком не збуджуються, причому досить велика («нескінченна») площа пластинки дозволяє знехтувати в цій моделі крайовими ефектами. Нормаль до пластини зорієнтовано в одному з полярних напрямів ацентричного кристала, що внаслідок обмеження планарних деформацій п'єзоелектрика стає особливим полярним напрямом відповідно до принципу суперпозиції Кюрі.

Розв'язання рівнянь (8.21) залежить від симетрії кристала. Як приклад розглянемо кристали класу 32, до якого належить добре вивчений п'єзоелектрик – кварц. В основній установці кристали класу 32 характеризують поздовжнім п'єзомодулем  $d_{11}$ , поперечним модулем  $d_{12} = -d_{11}$  і зсувними модулями  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  і  $d_{26}$ . Тонку прямокутну кварцову пластинку вирізують перпендикулярно до осі  $l$  ( $X$ -зріз, або зріз Кюрі) (рис. 7.15, б). Тверда підкладка запобігає деформації в площині зрізу:  $dx_2 = dx_3 = 0$ , тому можлива тільки деформація  $dx_1$  (зсувні деформації відповідно до моделі не

збуджуються). У розглянутому випадку  $E_1 = 0$  і  $X_1 = 0$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ ,  $s_{11} = s_{12}$ ,  $s_{13} = s_{33}$ , а електроди покривають поверхні (100). За цих умов рівняння (8.21) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} dx_1 &= s_{11}dX_2 + s_{12}dX_3 + \alpha_1dT; \\ dx_2 &= s_{22}dX_2 + s_{23}dX_3 + \alpha_2dT = 0; \\ dx_3 &= s_{32}dX_2 + s_{33}dX_3 + \alpha_3dT; \\ dP &= d_{12}dX_2. \end{aligned} \quad (8.22)$$

Із рівнянь (8.22) впливає вираз для пірокоефіцієнта частково затисненого кристала класу

$$\gamma_1 = dP/dT = d_{11}(\alpha_1s_{33} - \alpha_3s_{13})(s_{11}s_{33} - s_{13}^2)^{-1}. \quad (8.23)$$

Для кварцової пластинки за температури 300 К величина  $\gamma_1 = 2,5$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>. Для інших кристалів класу 32 за розрахунком має такі значення  $\gamma_1$ : для кристалів берлініту 5,7; для каломелі: 8,7 і для телуру близько 10 мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>.

У тригональних кристалах полярного класу  $3m$  термоп'єзоелектричний відгук спостерігається в напрямі [010], перпендикулярному до особливої полярної осі [001]. Формула розрахунку пірокоефіцієнта  $\gamma_2$  аналогічна виразу (8.23), але замість  $d_{11}$  треба записати  $d_{22}$ . Для різних кристалів класу  $3m$  величина  $\gamma_2$  буде такою: для пруститу близько 10, піраргіриту близько 15, танталату літію близько 20 і ніобату літію близько 40 мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>. Зазначимо, що за величиною термоп'єзоелектричний відгук порівнянний з традиційним піровідгуком у цих кристалах: для ніобату літію, наприклад,  $\gamma_3 \sim 50$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>.

У разі анізотропного обмеження термодформацій ТПЕЛ наявна в будь-якому п'єзоелектрику, однак для аналізу цього ефекту не завжди можна використовувати стандартні установлення кристалів. Наприклад, для класу 23, до якого належить германат вісмуту, полярним напрямом є [111], і максимальний ТПЕЛ ефект спостерігається в цьому напрямі, причому

$$\gamma_{[111]} = 2\sqrt{3} \alpha d_{14} (4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}. \quad (8.24)$$

У кубічному п'єзоелектрику  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  за температури 300 К  $\gamma_{[111]} = 20$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>.

Розрахункові формули ТПЕЛ для всіх 10 класів «істинних п'єзоелектриків» – таких, що не мають піроелектричного ефекту, наведено в табл. 8.7. У кристалах класу  $\bar{4}2m$ , до яких належать п'єзоелектрики KDP і ADP, для розрахунку ТПЕЛ ефекту також потрібно змінити стандартне установлення, наприклад, поворотом осей 1 і 2 навколо осі 3 на кут  $\pi/4$ . Для цього п'єзоелемент доцільно вибрати не у вигляді тонкої пластинки, а у

вигляді довгого прямокутного стрижня, витягнутого уздовж однієї з нових осей  $1'$  або  $2'$  з електродами, нанесеними на поверхню п'єзоелемента, що перпендикулярна до осі  $3' = 3$ . Заборона на поздовжню деформацію стрижня дозволяє одержати з рівнянь (8.24) вираз для «пірокоефіцієнта»

$$\gamma_3 = 2 d_{36} \alpha_1 (2s_{11} + 2s_{12} + s_{66})^{-1}. \quad (8.25)$$

Розрахункові значення  $\gamma_3$  для кристалів ADP або KDP за температури 300 К дорівнюють відповідно близько 17 і 6 мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>.

Величина піроелектричного відгуку в частково затиснених п'єзоелектриках залежить не тільки від орієнтації п'єзоелемента, але й від його форми. Наприклад, для прямокутного довгого стрижня з кристала кварцу (клас 32) пірокоефіцієнт можна визначити із простішого, ніж формула (8.23) співвідношення:  $\gamma_1' = d_{11} \alpha_1 s_{11}^{-1}$ . Передбачається, що цей стрижень витягнутий уздовж осі 2, при цьому електроди покривають поверхні, перпендикулярні до осі 1; і тоді  $\gamma_1' \sim 2.4$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>. Обмеження на термодформацію довгого стрижня можна реалізовувати, якщо частота модуляції теплового потоку перевищуватиме частоту поздовжнього електромеханічного резонансу  $\omega_L$ . Експеримент показує, що динамічний піровідгук можливий в інтервалі частот  $\omega_L \leq \omega \leq \omega_T$ , де  $\omega_T$  – резонансна частота товщинних коливань диска або стрижня. В області п'єзорезонансів піроелектричний відгук підсилюється в  $Q_m$  разів, тобто пропорційно механічній добротності анізотричного резонатора з електродами і контактними дротиками. Формули ТПЕЛ наведено в табл. 8.7.

Високочастотний піровідгук можна одержати й у тонкій п'єзоелектричній пластинці, яку не потрібно закріплювати на підкладці. «Нескінченна» пластинка імітується тонким диском, у якому обмеження планарних деформацій настає вище частоти радіального п'єзорезонансу  $\omega_L$ , зумовлюючи ТПЕЛ відгук до частот, вищих від мод акустичних резонансів  $\omega_{r,n}$ . Модельний опис високочастотного піровідгуку в умовах часткового затиснення і резонансів ускладнюється порівняно з квазістатичним випадком. Якщо не враховувати втрати, а також нелінійність та вищі гармоніки акустичних коливань резонаторів, то динамічний ТПЕЛ відгук описується виразом  $\gamma_k f(\omega)$ , де  $\gamma_k$  – коефіцієнт, що залежить від симетрії п'єзоелектрика і геометрії п'єзорезонатора. Найпростіший вигляд частотної функції:

$$f(\omega) = 1 - (2\omega_0/\pi\omega) \operatorname{tg}(\pi\omega/2\omega_0),$$

де  $\omega$  – частота модуляції теплового потоку;  $\omega_0$  – резонансна частота коливань п'єзоелемента (поздовжніх або поперечних). У низькочастотному діапазоні, тобто у випадку вільного кристала, ТПЕЛ відгук не виникає, а в діапазоні частот  $\omega \rightarrow \omega_0$  резонансно зростає.



Таблиця 8.7.

Розрахункові формули термоп'єзоелектричного ефекту для 10 п'єзоелектричних класів кристалів

Симетрія (орієнтація кристалофізичних осей $x, y, z$ )	Резонатор і його орієнтація відносно напрямку осей координат	Формули розрахунку пірокоєфіцієнта $\gamma_n$ для термоп'єзоелектричного ефекту	П'єзоелектрик; розрахунок $\gamma_n, \mu$ , мкКл/(м <sup>2</sup> ·К (300 К)
$\bar{3}2_1$ 6 (головна система координат)	Прямокутний стрижень, довжина $l$ – по осі $y$ , товщина $d$ – по осі $x$ Диск, $d$ – по осі $x$	$\gamma_1 = \frac{d_{11}^T \cdot \alpha_1^E}{s_{11}^{E,T}}$ $\gamma_1 = \frac{d_{11}^T (\alpha_{13}^{E,T} s_{33}^{E,T} - \alpha_{33}^{E,T} s_{13}^{E,T})}{s_{11}^{E,T} \cdot s_{33}^{E,T} - (s_{13}^{E,T})^2}$	SiO <sub>2</sub> , $\gamma_1 = 2,6$  SiO <sub>2</sub> , $\gamma_1 = 2,7$
$\bar{4}2m$ (осі $x, y$ повернені навколо осі $z$ на 45°)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$ .	$\gamma_3 = \frac{\pm 2d_{36}^T \cdot \alpha_1^E}{2 \cdot s_{11}^T + 2 \cdot s_{12}^T + s_{66}^T}$ а) відповідає знакові «+» б) відповідає знакові «-»	KDP, $\gamma_3 = -6$ $\gamma_3 = +6$ ADP, $\gamma_3 = -17$ $\gamma_3 = +17$
$43m, 23$ (вісь $z$ напрямлена по осі третього порядку)	Диск, $d$ – по осі $z$	$\gamma_3 = \frac{-2\sqrt{3} \cdot d_{14}^T \cdot \alpha^E}{4 \cdot s_{11}^{E,T} + 8 \cdot s_{12}^{E,T} + s_{44}^{E,T}}$	Tl <sub>3</sub> TaSe <sub>4</sub> , $\gamma_3 = -23,5$ ; Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub> , $\gamma_3 = -20$
222 (осі $x, y$ повернені навколо осі $z$ на 45°)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$	$\gamma_3 = \frac{\pm d_{36}^T (\alpha_1^E + \alpha_2^E)}{s_{11}^T + s_{22}^T + 2s_{12}^T + s_{66}^T}$ а) відповідає знакові «+» б) відповідає знакові «-»	–
622, 422 (осі $y, z$ повернені навколо осі $x$ на 45°)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $x$ а) $l$ – по осі $y$ , б) $l$ – по осі $z$	$\gamma_3 = \frac{\pm d_{14}^T (\alpha_1^E + \alpha_3^E)}{s_{11}^T + s_{33}^T + s_{44}^T + 2s_{13}^T}$ а) відповідає знакові «-» б) відповідає знакові «+»	–
$\bar{4}$ (стандартна)	Прямокутний стрижень, $d$ – по осі $z$ а) $l$ – по осі $x$ , б) $l$ – по осі $y$	$a) \gamma_1 = \frac{-d_{31} \cdot \alpha_1^E}{s_{11}^T} = R$ б) $\gamma_1 = -R$	–
$\bar{6}m2, 6$ (стандартна)	Диск, $d$ – по осі $y$	$\gamma_1 = \frac{d_{22}^T (\alpha_{13}^{E,T} s_{33}^{E,T} - \alpha_{33}^{E,T} s_{13}^{E,T})}{s_{11}^{E,T} \cdot s_{33}^{E,T} - (s_{13}^{E,T})^2}$	–

## 8.5. Штучна піроелектрика в арсеніді галію

У попередніх розділах як модельний п'єзоелектрик розглядалися переважно кристали кварцу. Однак для практичного застосування штучного піро ефекту найперспективніші п'єзоелектрики – кристали групи арсеніду галію, оскільки вони одночасно і термоелектроперетворювачі, і напівпровідники з високою рухливістю електронів. Ці напівпровідники-п'єзоелектрики групи  $A^{III}B^V$  мають структуру сфалериту з полярними осями симетрії. У пластинках спеціальної орієнтації за анізотропного обмеження термічних деформацій виникає термоп'єзоелектрика – ТПЕЛ ефект, подібний до піроелектричного ефекту. «Піроелектрична» вольтова чутливість кристалів GaAs приблизно така сама, як і піроелектричної кераміки. Пластинка арсеніду галію завтовшки 100 мкм у разі зміни температури на 1 К змінює електричний потенціал приблизно на 2 В, що, мабуть, може становити інтерес для реалізації інтегральних багатоелементних планарних теплових детекторів ІЧ випромінювання.

П'єзоактивні напівпровідники типу  $A^{III}B^V$  зі структурою сфалериту електрично полярні уздовж кожної з чотирьох осей третього порядку кубічного кристала класу  $\bar{4}3m$  (див. рис 8.12, а). Власна полярність елементарної комірки, що містить чотири формульні одиниці  $A^{III}B^V$ , скомпенсована, і тому за будь-яких скалярних впливів на кристал, зокрема і в разі однорідної зміни температури, полярні властивості механічно ненапружених (вільних) кристалів не виявляються. Компенсація електричної полярності кристалів групи  $A^{III}B^V$  може бути порушена в спеціальних зорієнтованих пластинках (або плівках) у разі анізотропного обмеження однорідної термодформації (див. рис 8.12, б). Уздовж однієї з полярних осей з'являється дипольний момент – вектор поляризації, тобто виникає термоп'єзоелектрика – ефект, подібний до піроелектричного.

Ацентричний кристал групи  $A^{III}B^V$ , що піддається анізотропному (хоча й однорідному) механічному напруженню, стає полярним відповідно до принципу Кюрі. Ефект ТПЕЛ досить великий для застосування в пристроях інтегральної мікроелектроніки: ефективний пірокоефіцієнт для арсеніду галію:  $\gamma = 1,5 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ . Струмова і вольтова пірочутливості дорівнюють відповідно близько  $210^{-1} \text{ А} \cdot \text{м} \cdot \text{Вт}$  і  $0,02 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / \text{Дж}$ .

Зазвичай діелектричні властивості напівпровідників, зокрема й п'єзоелектричні, стають другорядними. Річ у тім, що кристали напівпровідників здебільшого леговані, оскільки електричні поля в них екрановані вільними носіями заряду. Проте і в разі легування електрична полярність  $A^{III}B^V$  істотно впливає на анізотропію і температурну залежність рухливості електронів і дірок.

Відомо, що електричні поля в напівпровідниках можуть існувати тільки в ділянках, збіднених носіями заряду (у приповерхневих шарах і поблизу  $p$ - $n$ -переходів). Ці поля індукують локальну полярність, що зумовлює як піро-, так і п'єзоелектрику (аналогічні явища виникають і в зовнішньому електричному полі). Однак електроіндуковані піро- і п'єзоактивності напівпровідників з невисокою діелектричною проникністю ( $\epsilon \sim 10$ ), будучи пропорційними величині  $\epsilon^2$ , незначні, хоча і можуть робити внесок у вібраційні шуми напівпровідникових приладів.

Далі розглядатимемо лише нелеговані напівпровідники типу  $A^{III}B^V$  з досить малою електропровідністю, якою можна знехтувати. Компенсація внутрішньої полярності кубічних кристалів зі структурою сфалериту може бути порушена за особливих умов. Передбачається, що особливим чином орієнтовані напівізолявані шари або мікрообласті, вбудовані в інтегральну схему арсеніду галію разом з підсилювальними каскадами і комутувальними пристроями, можуть утворити мозаїчну мікроструктуру неселективних і досить чутливих до ПЧ детекторів.

Фізична природа, як відомо, термоп'єзоелектриків полягає в тому, що частина термічних деформацій у п'єзоелектрику забороняється (або обмежується), а дозволені деформації індукують некомпенсовану електричну поляризацию. При цьому ТПЕЛ чутливість п'єзоелектриків залежить від п'єзоактивності самого кристала, його коефіцієнта термічного розширення, пружних властивостей кристала і від частоти модуляції теплового потоку, на вибір якої впливає величина електропровідності.

Висока симетрія кубічних кристалів класу  $\bar{4}3m$  зумовлює ізотропність коефіцієнта термічного розширення  $\alpha_{ij} = \alpha$  (для GaAs  $\alpha = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  за температури 300 K). Тому тензор пружної піддатливості  $s^T_{ijkl}$  (у матричній формі  $s^T_{mn}$ ) зводиться усього до трьох незалежних компонентів: GaAs  $s^T_{11} = 12 \cdot 10^{-11}$ ,  $s^T_{12} = -3,6 \cdot 10^{-11}$  і  $s^T_{33} = 17 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ . П'єзоелектричні властивості характеризує матриця п'єзомодуля:

$$d_{im} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}, \quad (8.26)$$

причому індекси  $i = 1, 2, 3$ , а  $m = 1, 2, \dots, 6$ . Для кристалів  $A^{III}B^V$  (через їх кубічну симетрію) для стандартного кристалофізичного установлення компоненти п'єзомодуля дорівнюють:  $d_{14} = d_{25} = d_{36}$  і тому їх можна позначати просто як  $d$ . Для арсеніду галію  $d = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ , тобто його п'єзоактивність перевершує п'єзоактивність кварцу ( $d = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ ).

Із матриці (8.26) не впливає можливості ТПЕЛ ефекту в GaAs, оскільки в ній є тільки *зсувні компоненти* п'єзомодуля, не порушувани скалярним тепловим впливом. Розглянутий ТПЕЛ ефект зазвичай зумовлює декомпенсація внесків поздовжнього і поперечного п'єзо ефектів, описуваних лівою половиною матриці (8.26). Але в цьому разі (за стандартного установаження кристала  $A^{III}B^V$ ) усі компоненти поздовжнього і поперечного п'єзомодулів – нульові.

Але за інших, *нестандартних орієнтацій* кристалофізичних осей матриця (8.26) перетвориться і буде містити вже і поздовжні, і поперечні компоненти. Ці компоненти максимальні в тих зрізах кристала, які зорієнтовані перпендикулярно до осі третього порядку (просторової діагоналі куба), оскільки внутрішня полярність кристалів  $A^{III}B^V$  збігається з цими напрямками. Цю полярність спричиняє частково іонний характер хімічного зв'язку «А – В» і анізотропія в розподілі електронної густини, підвищеної в околі В-іона.

Максимальний ТПЕЛ ефект у кристалах класу  $\bar{4}3m$  можна реалізувати за такої нестандартної орієнтації, одна з осей якої (наприклад, нова вісь  $3'$ ) збігається з однією з полярних осей кристала, наприклад з  $[111]$ . При цьому нова вісь  $1'$  напрямлена по нормалі до прохідної через вісь  $3'$  площини симетрії куба, а вісь  $2'$  визначається прямокутною системою координат. За застосовуваною вище методикою обчислимо матрицю п'єзомодуля для нової орієнтації кристала:

$$d_{i'm'} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -d/\sqrt{3} & 2d/\sqrt{6} \\ d/\sqrt{6} & -d/\sqrt{6} & 0 & -d/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d/2\sqrt{3} & -d/2\sqrt{3} & d/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (8.27)$$

Усі компоненти цієї нової матриці виражені через зсувний модуль  $d$ , взятий згідно з основною орієнтацією кристала (8.26). Третій рядок матриці (8.27) характеризує п'єзоелектричні властивості пластинки кристала, вирізаної перпендикулярно до осі  $3' = [111]$ , де поздовжній п'єзо ефект характеризується модулем  $d_{33'} = d/\sqrt{3}$ , а поперечні ефекти  $d_{31'} = d_{32'} = -d/2\sqrt{3}$ . Зсувних компонентів п'єзомодуля в пластинці такої орієнтації немає.

За однорідної зміни температури і термодформації п'єзовідгуки від поздовжнього й поперечного ефектів цілком компенсуються (оскільки термічний коефіцієнт розширення ізотропний). Але якщо з тієї чи тієї причини один з видів термодформації (нормальної або тангенціальної) заборонено або обмежено, то однорідне нагрівання зумовить появу поляризації, тобто терм'єзоелектрику.

Декомпенсацію тангенціальної і нормальної термодформації можна здійснити різними технологічними методами. Під час дослідження можна застосувати показане на рис. 8.15, б жорстке з'єднання «піроактивної» пластики з підкладкою, щоб відрізнитися від кристала GaAs значенням коефіцієнта термічного розширення. У практичних пристроях доцільно формувати піроактивний шар з Ga(As,P) або (GaAl)As безпосередньо на підкладці з кристала GaAs.

Розрахунок ТПЕЛ коефіцієнта  $\gamma = dP_i/dT$ , де  $P_i$  – поляризованість;  $T$  – температура, виконано далі для ідеальних умов, за яких тангенціальні термодформації повністю обмежені жорсткою підкладкою:  $dx_1 = dx_2 = 0$ . Тому за однорідної зміни температури можлива тільки деформація  $dx_3$  (тут і далі у формулах (8.28) і (8.29) штрихи при індексах випущені – для спрощення запису).

Оскільки в «поляроному» напрямі «3» деформація дозволена, то відповідний компонент тензора механічного напруження  $X_3$  дорівнює нулеві. Ще одна гранична умова –  $E_3 = 0$ , тобто кристал передбачається «електрично вільним» – розімкненим, як це зазвичай припускають під час проведення термодинамічного аналізу п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів. Загальний вигляд відповідних рівнянь такий:

$$\begin{aligned} dx_n &= s^{E,T}_{mn} dX_m + \alpha^E_n dT; \\ dP_i &= d^T_{in} dX_n, \end{aligned} \quad (8.28)$$

де  $x_n$  і  $X_m$  – компоненти тензорів деформацій і механічних напружень;  $s^{E,T}_{mn}$ ,  $d^T_{in}$  і  $\alpha^E_n$  – відповідно компоненти тензорів пружної піддатливості, п'єзомодуля і термічного розширення. Індокси  $E$  і  $T$ , як звичайно, указують на сталість компонентів тензорів під час їх визначення. Для кристалів групи  $\bar{4}3m$  за обраних граничних умов рівняння (8.28) конкретизуються:

$$\begin{aligned} dx_1 &= s^{E,T}_{11} dX_1 + s^{E,T}_{12} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_2 &= s^{E,T}_{12} dX_1 + s^{E,T}_{22} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_3 &= s^{E,T}_{31} dX_1 + s^{E,T}_{32} dX_2 + \alpha dT; \\ dD_3 &= dP_3 = d^T_{31} d_1 + d^T_{32} dX_2. \end{aligned} \quad (8.29)$$

З огляду на те, що для кубічних кристалів  $s^{E,T}_{11} = s^{E,T}_{22}$  і тому  $X_1 = X_2$ , для ТПЕЛ коефіцієнта в разі нової орієнтації кристала (повертаючись до штрихованих індексів) одержуємо:

$$\gamma_{3'} = dP_{3'}/dT = 2 d_{3'1'} \alpha / (s^{E,T}_{1'1'} + s^{E,T}_{1'2'}).$$

Після перетворення параметрів, що входять у цю формулу, подамо  $\gamma_{3'} = \gamma_{111}$  через компоненти тензорів згідно зі стандартною орієнтацією кристала (наведеною в довідковій літературі):

$$\gamma_{111} = 2\sqrt{3} d_{14} \alpha (4 s^{E,T}_{11} + 8 s^{E,T}_{12} + s^{E,T}_{44}). \quad (8.30)$$

Для арсеніду галію  $\gamma_{111} = 1,5$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>, аналогічний розрахунок ТПЕЛ коефіцієнта для кварцу дає  $\gamma_{100} = 2,6$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup> (зазначимо, що значення пірокоефіцієнта відомого піроелектрика турмаліну становить близько 4 мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>).

Для арсеніду галію уздовж основних осей [100], [010] і [001] ТПЕЛ немає, уздовж [111] виявляється максимально, але цей ефект можливий в інших зрізах кристала. З матриці (8.27), наприклад, видно, що в пластинці, перпендикулярній до осі 2', можлива декомпенсація п'єзовнесків термодформацій, що перетворюються через поздовжній п'єзомодуль  $d_{2'2'} = -d/\sqrt{6}$  у поперечний п'єзомодуль  $d_{2'1'} = -d/\sqrt{6}$ . Аналогічно визначають відповідний термоп'єзоелектричний коефіцієнт:

$$\gamma_{2'} = 2 d_{2'1'} \alpha (s^{E,T}_{3'3'} - s^{E,T}_{1'3'}) / [s^{E,T}_{1'1'} s^{E,T}_{3'3'} - (s^{E,T}_{1'3'})^2].$$

За розрахунок для GaAs  $\gamma_{2'} = 0,8$  мкКл  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  К<sup>-1</sup>.

Вказівна поверхня ТПЕЛ ефекту для кубічних кристалів-п'єзоелектриків являє собою вісім однакових краплеподібних поверхонь, що розходяться з центра куба до його вершин під кутом 109,5° один до одного (рис. 8.18). Значення ТПЕЛ коефіцієнта визначають радіусом-вектором, що виходить з центра куба до точки перетинання із вказівною поверхнею.

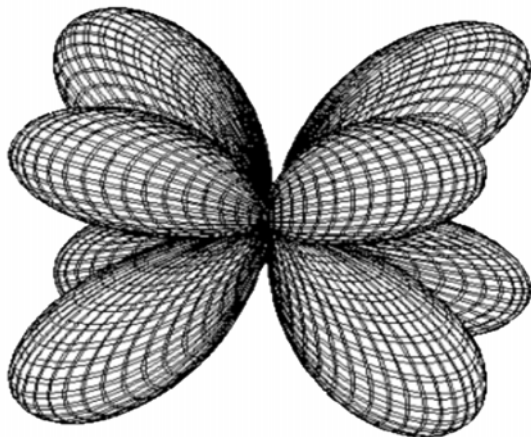


Рис. 8.18. Просторовий розподіл ТПЕЛ у кристалах типу арсеніду галію

Порівняно з кварцом (див. рис. 8.15, б) вказівна поверхня для кристалів групи арсеніду галію складніша, оскільки вона характеризує ТПЕЛ ефект уздовж чотирьох полярно-нейтральних осей (кожна має два напрями). Із діаграми видно, що на стандартних кристалографічних напрямках [100], [010] і [001] п'єзоелектру і ТПЕЛ ефекту немає. Оскільки раніше досліджувалися тільки пластинки кристала GaAs у площині (100), то ефект власної полярності не виявлявся і тому був описаний порівняно недавно. Уздовж кожного з базових напрямів куба [100], [010], [001] штучного піроелектру немає, але він максимальний уздовж кожної з чотирьох осей 3-го порядку типу [111]. Можна оцінити величину ТПЕЛ ефекту уздовж будь-якого напрямку кристала групи арсеніду галію.

Ефект штучної піроелектрики в п'єзоелектриках кубічної структури був підтверджений експериментально. Серед інших кристалів досліджено германосиленіт ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) – діелектрик, у якому, як і в арсеніді галію, чотири осі третього порядку полярні, але їх полярність скомпенсована. Пірокоєфіцієнт цього кристала  $\gamma_{111} = 30 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ , тобто набагато вищий, ніж арсеніду галію. Досліджувалися радіально затиснуті тонкі диски германосиленіту, що деформується по товщині в тепловому потоці.

Експериментальна і практична реалізація ТПЕЛ (так само, як і піроелектрики) можлива тільки в разі зміни (модуляції) теплового потоку, щоб носії заряду в кристалі не встигали нейтралізувати термоіндуковану поляризацію. У діелектричних піроперетворювачах оптимальна частота модуляції теплового потоку становить близько 20 Гц; істотне підвищення частоти модуляції знижує чутливість пристрою через зменшення глибини проникнення теплової хвилі в піроелемент. Серед широкосонних кристалів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  для дослідження ТПЕЛ можна вибрати «майже діелектрики», але інтерес становить саме арсенід галію, оскільки тільки для нього розроблено основи інтегральної технології, що дозволяє реалізувати поліфункціональні пристрої на одному кристалі.

Конструкцію пірочутливої комірки інтегральної сенсорної матриці показано на рис. 8.19. Для її реалізації на кристалічну пластину GaAs завтовшки 200–300 мкм з полярною орієнтацією (111) методом рідиннофазної епітаксії наносять шар твердого розчину AlGaAs (20–30 мкм), який є діелектриком. Потім методом газозазної епітаксії наносять шар GaAs завтовшки 2–3 мкм, у якому формується структура польового транзистора (FET) нанесенням системи електродів. Струм транзистора контролюється «піроелектричним» потенціалом, що з'являється в полярному шарі AlGaAs і відіграє роль затвора своєрідного «піротранзистора». Для нагрівання цього шару модульованим ІЧ випромінюванням у товстій підкладці

GaAs протравлюються коміркві отвори (за такої технології AlGaAs служить «стоп-шаром»). Планарні термічні деформації «активного» шару мембрани AlGaAs жорстко обмежені GaAs-підкладкою.



Рис. 8.19. Спрощена діаграма структури GaAs «піротранзистора»: (111) – підкладка GaAs з 200 мк шару кристала з протравленим отвором

Електричний потенціал, індукований AlGaAs мембраною, несе інформацію про інтенсивність теплового потоку, для впевненої реєстрації якого досить, щоб  $\varepsilon' \geq 10 \varepsilon''$ . За цієї умови в самому арсеніді галію, що має  $\varepsilon' = 12,5$  і  $\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , частота модуляції  $\nu = 1 \text{ кГц}$ . (У кристалах AlGaAs  $\rho > 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  і частоту модуляції в разі потреби можна знизити на два порядки).

За частоти 1 кГц глибина проникнення теплового потоку в GaAs, температуропровідність якого  $a = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}$ ,  $\delta = (a/(\pi\nu))^{1/2} \sim 100 \text{ мкм}$ . У цьому шарі температурна хвиля з амплітудою  $\Delta T$  генерує електричну напругу  $U = E\delta = \gamma\Delta T\delta(\varepsilon_{\text{про}}\varepsilon)$ , тобто  $U \sim 2 \text{ В}$ , якщо  $\Delta T = 1 \text{ К}$ . Якщо чутливість підсилювача становить 20 мкВ, то стомікронний шар арсеніду галію теоретично здатний реєструвати зміну температури  $10^{-3} \text{ К}$ .

Зазначимо, що діелектрик-кварц в аналогічних умовах (див. рис. 8.16) здатний генерувати статичні  $\sim 5 \text{ В/К}$  (при цьому вхідні шуми в мікроелектронних силіцієвих підсилювачах нижчі, ніж арсенід-галієвих). Проте тверда сполука тонкого кристалічного шару  $\text{SiO}_2$  з аморфною  $\text{Si}^{2+}$  поверхнею інтегральної мікросхеми має технологічні труднощі. Пристрій сенсора типу «кварц на силіції» гібридний, тоді як конструкція арсенід-галієвого сенсора інтегральна.

За мікроелектронною технологією використання в сенсорах піроелектричної кераміки, полімерних плівок і, тим більше водорозчинних кристалів-піроелектриків, украй утруднено через їх несумісність з монокристалами напівпровідників. Водночас штучна піроелектрика (ТПЕЛ ефект) дає змогу створити поліфункціональні мікроелектронні інтегральні пристрої піросенсорів, виконаних на одному кристалі.



## 8.6. Фізичні властивості та принципи технічного застосування електретів

### 8.6.1. Залишкова поляризація

Крім спонтанної поляризації піроелектриків, тверді діелектрики можуть мати й інший тип поляризації, що існує без прикладання до діелектрика зовнішнього електричного поля. Структура таких діелектриків має бути неоднорідною для того, щоб їх поляризація, спочатку ініційована електричним (або іншим) способом, зберігалася тривалий час, хоча й була метастабільною. Зазвичай електрична поляризація, індукована зовнішнім електричним полем, після вимикання поля дуже швидко зникає, оскільки рівноважний стан діелектрика (якщо він не піроелектрик) відповідає неполяризованому станові.

Однак у деяких випадках поляризований стан усе ж таки зберігається неоднорідним діелектриком тривалий час після зняття поля – виникає **залишкова поляризація**. Її може зумовити, наприклад, «заморожування» деяких механізмів теплової і міграційної поляризацій, якщо час релаксації з тим чи тих причин різко зростає. Залишкову поляризацію можуть створювати також електричні заряди, що впроваджені в діелектрик під час попередньої електризації і закріпилися в ньому на поверхневих або об'ємних «пастках». Якщо діелектрик із залишковою поляризацією не екранований металевими електродами, то він створює в навколишньому просторі електростатичне поле, подібно тому, як постійний магніт створює магнітне поле.

Діелектрики, що тривалий час зберігають в об'ємі або на поверхні електричні заряди і створюють у навколишньому просторі постійне електричне поле, називають **електретами**.

Способи формування електретів різні. Звичайний технологічний спосіб створення залишкової поляризації – використання додаткового активувального впливу на діелектрик (крім сильного електричного поля). Цей вплив прискорює *процес поляризації* (орієнтацію диполів, полярних комплексів, радикалів, доменів) або *процес електризації* (міграцію електронного, діркового або іонного зарядів і їх закріплення на пастках). Залежно від активувального впливу на залишкову поляризацію (нагрівання, освітлення, радіації, магнітного поля, механічного розтягання) електрети класифікують на термо-, фото-, радіо-, магніто-, механоелектрети й ін.

Залишкова поляризація може формуватися за двома основними механізмами (рис. 8.20): унаслідок утворення гетерозарядів, знак яких

протилежній полярності формувальних електродів, або в результаті захоплення діелектриком гомозарядів такого самого знака, що й знак заряду на електроді. Важливі умови тривалого існування сформованого електрета – *мала провідність* вихідного діелектрика ( $\sigma < 10^{-11}$  См/м) і великі енергетичні бар'єри для дипольних релаксаторів і захоплених носіїв заряду.

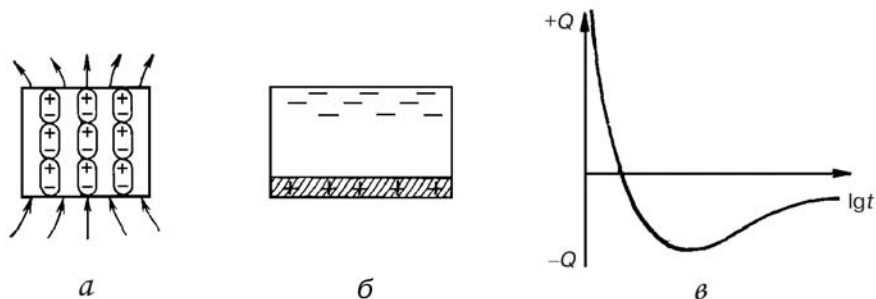


Рис. 8.20. Основні механізми одержання залишкової поляризації електретів: *a* – поляризація макродіполів; *б* – упродовження в діелектрик електричного заряду (електронів); *в* – зміна з часом заряду на поверхні електрета (гетерозаряд змінюється гомозарядом)

### 8.6.2. Термоелектрети

Такі електрети одержують, нагріваючи діелектрик у сильному електричному полі. При цьому утворюються як гомозаряди, так і гетерозаряди. Гомозаряд може формуватися, наприклад, унаслідок термостимульованої інжекції електронів з катода (або дірок з анода).

Гетерозаряд з'являється завдяки різним «домішковим» механізмам поляризації – теплової поляризації (електронної, іонної або дипольної), міграційної поляризації (об'ємнозарядної згідно з механізмом Максвелла–Вагнера). Під дією поля через нагрітий діелектрик проходить абсорбційний струм, що свідчить про нагромадження в діелектрику просторово розділених об'ємних зарядів, що приводять до макроскопічного електричного моменту – поляризованості. Після такої змушеної «температурної поляризації» діелектрик охолоджують, не вимикаючи електричного поля; при цьому поляризований стан «заморожується».

Формуванню термоелектрета сприяє різке збільшення часу релаксації  $\tau$  для охолодження:  $\tau \sim \exp(U/kT)$ . Щоб істотно збільшити  $\tau$ , тобто підвищити тривалість існування електретного стану, використовують не тільки експонентну залежність  $\tau$  температури  $T$ , але й можливість різкого зрос-

тання  $\tau$  у разі зміни потенціального бар'єра  $U$ . Тому воскоподібні діелектрики в процесі підготування термоелектретів поляризують вище від температури плавлення, полімери поляризують вище від температури їх склування, а сегнетоелектрики – вище від точки Кюрі. У результаті після циклу температурної поляризації час релаксації підвищується в мільйони разів, що сприяє збереженню електрета протягом багатьох років.

Проте залишкова поляризація в електретах завжди **метастабільна**: прогрівання термоелектрета без прикладання електричного поля призводить до його деполяризації. Це відрізняє залишкову поляризацію від спонтанної: для сегнетоелектриків і піроелектриків поляризований стан енергетично вигідний і нагрівання їх не деполяризує.

Унаслідок принципової нестабільності властивості електретів змінюються з часом, але ці зміни відбуваються здебільшого відразу ж після їх виготовлення. Змінюється як гетерозаряд, так і гомозаряд, причому зумовлений їх різницею результуючий заряд електрета може згодом навіть змінювати знак.

До термоелектретних матеріалів належать:

- суміші легкоплавких аморфних речовин (віск, бітуми, смоли). Із них виготовляли перші електрети; тепер ці матеріали не мають технічного застосування через низьку механічну міцність і нетермостабільність;

- керамічні матеріали (титанати кальцію і стронцію, рутил і т. ін.), стекла, ситали, різні монокристали (оксиди, фториди, халькогеніди). Ці електрети мають тимчасову термічну стабільність властивостей, але недостатньо технологічні;

- сегнетокераміка (переважно цирконат-титанат свинцю), температурну поляризацію якої зумовлює орієнтація доменів. Від п'єзоелементів на основі ЦТС електрети відрізняються відсутністю електродів;

- полімерні матеріали, виготовлювані за технологією термоелектретів (наприклад, полівініліденфторид).

Залишкову поляризацію можна отримати майже в будь-якому твердому діелектрику, оскільки термоактивовані носії заряду за наявності поляризувального поля захоплюються пастками – дефектами структури. Нагріваючи потім термополяризований діелектрик, можна за струмом деполяризації визначити його енергетичну структуру і концентрацію дефектів у кристалах та полікристалах.

### 8.6.3. Фотоелектрети

Для виготовлення фотоелектриків використовують діелектрики високої фоточутливості, але малої темної провідності ( $\sigma < 10^{-14}$  См/м). Формування електричного заряду в таких електретах залежить

як від електричного поля, так і від освітленості. На освітлених ділянках fotocутливого діелектрика носії заряду звільнюються унаслідок фотоэффекту і потім дрейфують у діелектрик, розподіляючись в ньому відповідно до освітлених і тінювих ділянок (осідаючи на пастках і утворюючи гомозаряд). У результаті після вимикання електричного поля і світла поблизу поверхні діелектрика-фотоелектрета залишається електричне зображення, яке можна або зчитувати електронним променем, або виявляти осадженням барвного порошку, частинки якого притягуються до заряджених ділянок фотоелектрета електростатичними силами. Фотоелектретне зображення може бути ліквідовано («стерто») сильним електричним полем або суцільним засвічуванням fotocутливого діелектричного шару.

Як матеріали для фотоелектретів використовують fotocутливі діелектрики малої темної провідності, зручні для виготовлення великих пластин (селен, оксид цинку, сульфід і селенід цинку та кадмію й ін). Фотоелектретний ефект можна отримати у досить широкому колі полікристалів і кристалів, таких як сірка, антрацен, нафталін, силікосіленит ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ) та ін.

Фотоелектрети широко застосовують у техніці ксерографії («суха» фотографія), використовуюваної в сучасних фотокопіювальних пристроях. Типовий ксерографічний процес відрізняється від процесу поляризації фотоелектрета, оскільки використовується деполіаризація електрета світлом. Електрофоточутлива пластина, що являє собою провідну підкладку, покриту тонким шаром фотоелектрета, заздалегідь заряджають у темряві коронним розрядом. На пластину проєктують зображення для репродукції. Завдяки низькій темновій провідності гомозаряди сформованого електрета зберігаються досить довго. В освітлених місцях заряди релаксують, створюючи сховане електричне зображення, що потім за допомогою пігментних порошоків переноситься на папір.

#### **8.6.4. Електроелектрети**

У деяких випадках для формування залишкової поляризації достатньо лише наявності сильного електричного поля (без додаткового активувального впливу). Такі *електроелектрети* виготовляють переважно з полімерних плівок. Гомозаряд електроелектрета формується електризацією однієї з поверхонь плівки (на іншу поверхню заздалегідь наносять металевий електрод).

Застосовують різні методи електризації, в результаті яких на поверхню діелектрика осаджується *поверхневий заряд* або в полімер упродовжується *об'ємний заряд*. Для цього часто використовують ко-

ронний електричний розряд над поверхнею електризованої плівки: при цьому електрони, що бомбардують діелектрик, закріплюються на поверхневих «пастках». Частина електронів дифундує вглиб діелектрика, заповнюючи об'ємні «пастки». Комплексувальний заряд формується на другому електроді. Просторово розділені заряджені ділянки створюють усередині електрета і над його поверхнею електростатичне поле.

У ряді випадків для формування електрета доцільно використовувати іскровий розряд у газі над поверхнею полімеру. Інжекція електронів при цьому відбувається більш інтенсивно, але їх просторовий розподіл виявляється менш однорідним. Для підвищення однорідності гомозаряду застосовують контактні методи електризації, коли електричне поле подається на полімерну плівку через тонкий шар рідкого діелектрика.

Для формування гомозаряду в електретах використовують також електронні пучки. Така сучасна технологія дозволяє контролювати величину інжектваного заряду й енергію електронів (або іонів), що бомбардують полімер, а також задавати глибину їх проникнення в полімер. Таким чином, можна керувати розподілом гомозаряду в електреті. Перспективний метод одержання високостабільних електретів – це метод іонної імплантації, застосовуваний зазвичай для легування напівпровідникових матеріалів.

Електроелектрет може бути приготований майже з будь-якого полімерного діелектрика. Одними з кращих електретних матеріалів є політетрафторетилен (ПТФЕ) і сополімери на його основі:  $[-CF_2-CF_2-]_n$ ,  $[-CF_2-CH_2-]_n$  т. ін. Ці матеріали вирізняються термо- і вологостійкістю, еластичністю, високою механічною й електричною міцністю, а також надзвичайно низкою провідністю:  $\sigma < 10^{-14}$  См/м. Ці параметри визначають довгострокову стабільність властивостей полімерного електрета.

#### 8.6.5. Радіоелектрети

Електрети можна одержувати також опроміненням діелектрика швидкими частинками або променями. Незалежно від первісної природи цих частинок у діелектрику під їх дією активуються електрони, що захоплюються структурними дефектами й утворюють об'ємні заряди. У радіоелектретах поділ позитивного і негативного зарядів, що зумовлює утворення залишкової поляризації (електретного стану діелектричного матеріалу), можна отримати як прикладанням зовнішнього електричного поля, так і без нього. В останньому випадку електричні заряди розділяються через нерівномірність поглинання жорсткого випромінювання в обсязі діелектрика: при цьому індукується градієнт електричного поля, що розподіляє електрони і дірки по пастках. Цей метод електризації застосову-

ють не стільки для одержання електретів, скільки в радіометрах для вимірювання доз випромінювань.

Електретний стан у діелектриках можна досягнути й іншими методами. Наприклад, для створення поляризованого стану у *магнітоелектретів* використовують одночасно електричне і магнітне поля. *Механоелектрети* одержують у процесі механічної деформації деяких діелектриків – зазвичай розтяганням полімерних плівок. Деякі полярні полімери під час механічного розтягання поляризуються і набувають нецентросиметричної структури (полівініліденфторид). *Трибоелектрети* виникають унаслідок тертя двох різних діелектриків. Два діелектрики під час зіткнення виконують різну роботу виходу електронів: з діелектрика з меншою роботою виходу електрони переходять у діелектрик з більшою роботою виходу. Цікаво зазначити, що вперше електричні явища спостерігалися під час тертя янтарю по тканині (грецька назва янтарю – «електрон»), і саме цьому явищу зобов'язані назви таких науково-технічних галузей, як «електротехніка» і «електроніка».

#### **8.6.6. Деякі технічні застосування електретів**

Електретні мікрофони були першими (1928 р.) і дотепер залишаються найважливішими електретними приладами. Однак, якщо в перших приладах застосовували термоелектрети з воску, то тепер у мікрофонах використовують електроелектрети з полімерних плівок. Електретні мікрофони мають рівномірну характеристику звукового діапазону і чутливість до 0,1 мВ/мкбар. Різні за конструкціями електретні плівкові мікрофони можуть перекривати частотний діапазон  $10^{-3}$ – $10^8$  Гц, що досить важливо для електронного приладобудування.

У такому мікрофоні металізовану електретну діафрагму поміщено над металевою платою-підкладкою так, що між ними залишається невеликий повітряний зазор, у якому існує наведене електретом статичне електричне поле, що індукуює заряди на підкладці. Звукова хвиля змушує коливатися тонку плівку-мембрану, унаслідок чого на підкладці наводиться змінний електричний сигнал, що відповідає частоті й амплітуді коливань звукової хвилі.

Аналогічні електретні пристрої використовують і в мініатюрних телефонах, і у височастотних гучномовцях. Їх вирізняє економічність, висока стабільність характеристик і низька резонансна частота.

Крім телефонії, електрети застосовують і в інших електромеханічних перетворювачах:

1. Звукознімачі електрофонів, що мають високий динамічний діапазон (до 100 дБ). У них голка сполучена з електретним мікрофоном через повітряну порожнину або використовується п'єзофетк в електретних плівках.

2. Гідрофони й електретні датчики коливань або тиску – кабельні чи екранні еластичні системи, у яких діелектриком служить заряджена плівка електрета. За будь-якої деформації такого кабелю або екрана на виході пристрою з'являються електричні сигнали. Перевага подібних датчиків – простота, економічність і здатність працювати в широкому динамічному діапазоні 3–200 дБ за частот 1 Гц – 15 кГц.

3. Сенсорні перемикачі, що спрацьовують від легкого дотику руки, оскільки навіть за найменшого зсуву електронної діафрагми наводяться електричні поля амплітудою 10–100 В.

Електрети широко використовують також у сучасній техніці запису сигналів і зображень. Електростатичний запис (аналог запису на магнітну стрічку) виконується з використанням електроелектретів – полімерних плівок. У разі одновимірного запису сигналів тонка полімерна стрічка протягається між електродами, що записують сигнали за допомогою електричних розрядів. Зчитування електростатичного запису з електретної стрічки виконує смісний зонд, що не стирає інформацію. Запис двовимірних масивів інформації (зображень) на електретній полімерній стрічці виконують сканувальні електронні пучки. Після запису приховане зарядове зображення можна виявити порошковим методом (як і для фотоелектретів), але зчитування також зазвичай виконують за допомогою електронного променя. Електростатичний запис використовується в обчислювальній техніці.

Наведені приклади не вичерпують усіх випадків застосування електретів в електронній техніці та приладобудуванні. Передбачається, що в зв'язку з мікромініатюризацією радіоапаратури роль електретів як мініатюрних джерел полів та ефективних електромеханічних і фотоелектричних перетворювачів зростає.

Таким чином, однією з актуальних проблем сучасної електроніки є розширення елементної бази, особливо на основі багатофункціональних твердотільних приладів. На сьогодні досить актуальні сенсорні пристрої для моніторингу навколишнього середовища, зокрема для аналізу теплового профілю біля промислових об'єктів, що споживають або використовують значну кількість енергії. Великі можливості щодо цього надають піроелектричні перетворювачі, які можна використовувати в неселективних приймачах випромінювань, інфрачервоних сенсорах, вимірювачах потужності НВЧ і в інших перетворювачах теплової енергії в електричну.

Перевага піроелектричних сенсорів – низький рівень шуму і стійкість їх до температури навколишнього середовища без спеціального охолодження. Таке охолодження застосовують для напівпровідникових сенсорів ІЧ випромінювання вузькими напівпровідниками. При цьому в напівпровідникових сенсорах використовується ефект температурної

зміни фотопровідності, а електропровідність завжди супроводжується шумом від розсіювання електронів на коливаннях кристалічних ґрат.

Навпаки, у піроелектричних сенсорах використовується ефект температурної зміни спонтанної поляризації кристалів-діелектриків, що майже не мають електропровідності, а отже й шумів, пов'язаних з розсіюванням електронів, що є ще однією перевагою піросенсорів (поряд з тим, що вони не потребують охолодження).

Для різних технічних застосувань піроелектричних перетворювачів потрібне певне поєднання електричних, теплових і механічних властивостей використовуваних робочих тіл – піроелектриків. Тому, незважаючи на велику кількість відомих полярних кристалів і полікристалів, що мають піроелектричні властивості, у техніці використовуються лише деякі з них.

Перспективність застосування піроелектриків оцінюють за параметрами якості, що являють собою визначену комбінацію електричних і теплових параметрів піроелектричних матеріалів. Однак у літературі піроелектрики не порівнювалися за можливістю їх використання в різних кліматичних умовах, зокрема, не оцінювалася їх термостабільність. Проте цей параметр дуже важливий, оскільки піросенсиори не мають потреби в спеціальному охолодженні або в термостабілізації, а їх використання дедалі більше розширюється в зв'язку з моніторингом навколишнього середовища й інших перспективних застосувань.



## 9. Сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики характеризуються *спонтанною поляризацією*  $P_c$ , напрям якої можна змінювати прикладанням зовні електричного поля. Власну поляризацію, крім сегнетоелектриків, мають також електрети і піроелектрики. Однак на відміну від *залишкової* поляризації електретів *спонтанна* поляризація характеризує стабільний термодинамічний стан полярних діелектриків. Тому залишкова поляризація зникає під час нагрівання або опромінення електрета, у той час, як спонтанна поляризація – це структурна особливість полярного кристала. Вона тільки змінюється під зовнішніми впливами на піроелектрик (або сегнетоелектрик), але потім цілком відновлюється з набуттям ним початкових умов, у яких перебував кристал до цих впливів.

Піроелектрика – один з можливих проявів спонтанної поляризації полярних кристалів. У разі зміни температури кристала виникає піроелектричний струм (або піроелектричний потенціал), зумовлений температурною зміною  $P_c$  через температурне розпорядкування спонтанно поляризованого кристала або через його термічне розширення. Прикладене зовні електричне поле не може змінити напрям спонтанної поляризації піроелектрика.

Спонтанна поляризація особливо виявляється в *сегнетоелектриках* – таких полярних діелектриках, у яких  $P_c$  може *змінювати свій напрям під впливом електричного поля*. Більше того, з підвищенням температури спонтанна поляризація сегнетоелектриків знижується здебільшого до повного зникнення задовго до плавлення кристала.

Отже, сегнетоелектрики являють собою підклас піроелектриків, у якому спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий і тому досить лабільний (податливий). Цей стан може бути змінено зовнішніми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском і т. ін. (рис. 9.1).

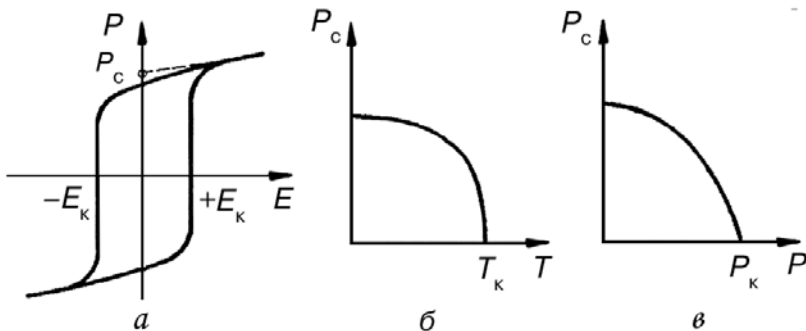


Рис. 9.1. Залежність поляризованості  $P$  сегнетоелектриків від напруженості електричного поля і спонтанної поляризованості  $P_c$  від температури і тиску

Важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків», – спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. Усередині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрями  $P_c$  розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодоменний кристал створює в навколишньому просторі зовнішнє електричне поле (будучи електретом). Очевидно, що енергія цього зовнішнього поля знижується зі зменшенням розмірів доменів. Однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних меж – стінок, що розділяють ділянки з різними напрямками спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється відносно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів. Іноді сегнетоелектрик визначають як «піроелектрик, що поділяється на домени».

Електричне поле  $E$  змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; при цьому із зростанням величини  $E$  поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається і в разі зниження поля надалі до нуля. Як видно з рис. 9.1, *а*, поляризація без прикладання зовнішнього поля (якщо  $E = 0$ ) прагне зберігати свій сталий напрям. Якщо ж змінити полярність прикладеного ззовні поля  $E$  і збільшувати його в напрямі, протилежному до  $P_c$ , то воно, не змінюючи абсолютної величини спонтанної поляризації, стрибком змінить її напрям.

Для такої «примусової» зміни напрями  $P_c$ , тобто для *переполіаризації сегнетоелектрика*, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, що називається коерцитивним полем  $E_k$  (рис. 9.1, *а*). Іноді величина цього поля досягає дуже великого значення, і тоді сегнетоелектрик стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика, у міру наближення його температури до точки Кюрі  $T_k$ , його критичне поле  $E_k$  швидко знижується, тому поблизу точки Кюрі завжди можна спостерігати діелектричний гістерезис ( $E_k$ , як і  $P_c$ , перетворюється в нуль, якщо  $T = T_k$ ). У піроелектрику, навпаки, точки Кюрі немає, а коерцитивне поле набагато перевищує поле електричного пробую, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрям своєї внутрішньої поляризації.

Тому вважається, що наявність діелектричного гістерезису – потрібна і достатня властивість сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну  $T_k$ , то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо  $T > T_k, P_c = 0$ , рис. 9.1, *б*). Так само, як і зростання температури, на  $P_c$  впливає і підвищення гідростатичного (всесічного) тиску (рис. 9.1, *в*). Високий тиск призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика, але піроелектрик і під дією тиску зберігає  $P_c$  аж до руйнування кристала.

Підводячи підсумок, можна зробити висновок, що сегнетоелектрики – це особливі, *нелінійні піроелектрики*. Вони істотно відрізняються від лінійних піроелектриків типу турмаліну або сульфату літію. Ніякі електричні поля лінійних піроелектриків (на відміну від сегнетоелектриків) не можуть змінити напрям спонтанної поляризації аж до електричного пробою. При цьому  $P_c$ , хоча і зменшується з підвищенням температури, однак не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Спонтанна поляризація  $P_c$  нелінійних піроелектриків – сегнетоелектриків – стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час ФП, що відбувається в ньому.

Говорячи про *активні діелектрики*, мають на увазі насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики. Справді, всі «перетворювальні» характеристики саме у сегнетоелектриках виражені найсильніше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних модулів спостерігаються в кристалах сегнетової солі й у сегнетоелектрику сульфоїодиду сурми (SbSI). Найвищі значення піроелектричних коефіцієнтів мають також сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат).

Тому для виготовлення теплових приймачів інфрачервоного випромінювання, у яких використовується піроелектричний ефект, застосовуються саме сегнетоелектрики (нелінійні піроелектрики). У п'єзоелектричній техніці також найбільш широке застосування знаходять сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектрична кераміка типу ЦТС = PZT = Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>. Як оптичні детектори (де використовується фотополяризація) тепер використовують також кристали сегнетоелектрика дигідрофосфату калію (KDP), а для запису оптичних голограм знову застосовують сегнетоелектричні кристали (ніобату стронцію-барію і ніобату літію).

## 9.1. Фізичні основи сегнетоелектриків

Зупинимося на основних фізичних причинах виникнення сегнетоелектричних властивостей деяких іонних кристалів. Покажемо, насамперед, що для сегнетоелектриків велике значення має *ангармонізм*, що виявляється в коливаннях іонів. Це означає нелінійність «квазіпружного» зв'язку між взаємним зсувом іонів кристала.

Для якісного аналізу використовують одновимірний ланцюжок іонів як найпростішу модель. Використаємо розкладання енергії  $U$  лінійного ланцюжка іонів у ряд за величиною пружних зміщень  $x$ :

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 + \dots$$

Для розгляду поляризації звичайних («лінійних») діелектриків досить обмежитися першим членом цього розкладання:  $U(x) = \frac{1}{2} cx^2$ . Для виявлення

ролі ангармонізму можна обмежитися наведеним вище (також простим) наближенням, що враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності  $c$ , перший ангармонічний член з коефіцієнтом ангармонізму  $b > 0$ . Для спрощення передбачається, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі ( $T_K$ ), тобто в неполярній (параелектричній) фазі центросиметричні, в той час, як полярні сегнетоелектричні кристали нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче  $T_K$ ) до розкладання в ряд функції  $U(x)$  додається лінійний за величиною спонтанного зміщення  $x$  член:

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 - Fx, \quad (9.1)$$

де  $F$  – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції  $U(x)$  для випадків  $c > 0$  і  $c < 0$  зображено на рис. 9.2. Видно, що нижче від точки Кюрі виникає постійне зміщення  $x_c$ , тобто спонтанна деформація, за якої енергія  $U(x)$  мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан при  $x = x_c$  рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

$$\partial U(x)/\partial x = 0, \text{ якщо } x = x_c, \text{ тобто } cx_c + bx_c^3 - F = 0. \quad (9.2)$$

Зі спонтанною поляризацією пов'язане електричне поле, назване коерцитивним полем:  $F_c = \beta P_c$ , де  $\beta$  – коефіцієнт Лоренца. Для одно вимірної моделі сегнетоелектрика, поданого простим лінійним ланцюжком іонів,  $P_c = np_c = nqx_c$ , де  $n$  – концентрація;  $q$  – заряд іонів. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (9.2), одержуємо кубічне рівняння

$$cx_c + bx_c^3 - nq^2\beta x_c = 0, \quad (9.3)$$

де параметр  $c$  характеризує «пружність», а  $b$  – параметр ангармонізму. Це рівняння має такі три корені:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \sqrt{(nq2\beta - c)} / b. \quad (9.4)$$

Оскільки розглядається спонтанно поляризована фаза зі спонтанною деформацією  $x_c \neq 0$ , то перший розв'язок ( $x_1 = 0$ ) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

Аналіз двох інших отриманих розв'язків дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки « $\pm$ » означають два рівноцінні можливі напрями спонтанної поляризації, що відповідають двом однаковим за абсолютною величиною, але різним за напрямом зміщення іонів:  $\pm x_c$ . Це відповідає двом значенням  $\pm P_c$ . Зазвичай спонтанна поляризованість сегнетоелектриків в одних частинах кристала спрямована в один бік, а в інших – другий. Області з однакою спрямованою  $P_c$  називають *доменами*.

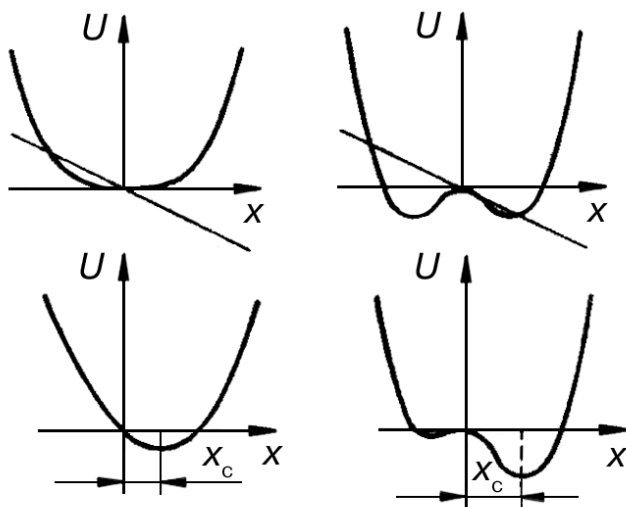


Рис. 9.2. Ангармонізм і сегнетоелектрик: залежність енергії «сегнетоактивного» іона  $U$  від його локалізації  $x$  у кристалічних ґратках з урахуванням лінійного за деформацією внеску  $Fx$ , що зумовлює спонтанну деформацію  $x_c$ .

По-друге, у кристалах зі слабо вираженим ангармонізмом, коли  $b \cong 0$ , спонтанні зміщення іонів узагалі неможливі. Отже, *ангармонізм – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів.*

По-третє, рівняння (9.3) має дійсні корені  $x_{2,3}$  тільки за умови  $nq^2\beta > c$  (бо  $b > 0$ ). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації – варто помножити ліву і праву частини виразу  $nq^2\beta > c$  на деформацію  $x$ :

$$nq^2\beta x > cx. \quad (9.5)$$

Права частина нерівності (9.5) відповідає пружній силі, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. Вона за своєю природою відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є взаємодією, що повертає неполярний стан. Отже, і в лівій частині нерівності (9.5) вираз  $nq^2\beta x$  має розмірність і зміст сили, що називають *ведучою* взаємодією (що призводить до сегнетоелектрики). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких *ведуча взаємодія перевищує протидіючу взаємодію.*

Аналізуючи вираз (9.5), можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють: висока щільність крист-

тала (для цієї простої моделі це параметр  $n$ ), великий електричний заряд  $q$  зміщуваних іонів (у формулі (9.5) це  $q^2$ ), а також підвищений фактор Лоренца  $\beta$ . Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, можна переконатися в його справедливості. Дійсно, серед великої кількості добре вивчених лужногалоїдних кристалів типу NaCl сегнетоелектрики невідомі: іони в цих кристалах однозарядні:  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , а фактор Лоренца малий:  $1/3\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму).

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію  $\text{BaTiO}_3$ , – іон титану  $\text{Ti}^{+4}$  має валентність 4 (тобто  $q^2$  у 16 разів більший, ніж у лужногалоїдних кристалах). Фактор Лоренца  $\beta$  у титанаті барію в п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення  $1/3\epsilon_0$ , що зумовлено особливою кристалічною структурою титанату барію (типу перовскиту – мінералу  $\text{CaTiO}_3$ ). У перовскитах, що мають загальну формулу  $\text{ABO}_3$ , малий за величиною іон В оточений кисневим октаедром (рис. 9.3). Саме зміщення цього «сегнетоактивного» іона і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, що створює спонтанну поляризацію. Велике зміщення мало за розміром чотиривалентного катіона  $\text{B}^{+4}$  у кисневому октаедрі зумовлено тим, що навколишні його великі аніони  $\text{O}^{2-}$ , відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра значний простір для зрушення малого іона  $\text{B}^{+4}$ . Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовскитах.

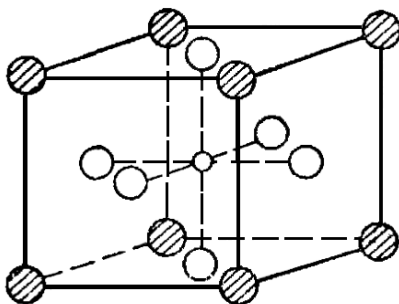


Рис. 9.3. Кристалічна структура перовскиту  $\text{ABO}_3$ : «сегнетоактивні» іони  $\text{B}^{+4}$  оточені кисневими октаедрами, іони  $\text{A}^{+2}$  розмежені між октаедрами

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскиту (основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 9.4). Основні експериментальні дані для декількох інших кристалів цього типу наведено в табл. 9.1. Крім температури ФП  $T_{\text{к}}$ , у цій таблиці подано параметри закону Кюрі – Вейса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки

Кюри,  $\varepsilon \cong C/(T - \theta)$ , а також ширину забороненої зони для електронів провідності  $W_g$  і температурний коефіцієнт сегнетоелектричної «м'якої моди» у неполярній (параелектричній) фазі:  $\omega_{TO} = A\sqrt{(T - \theta)}$ .

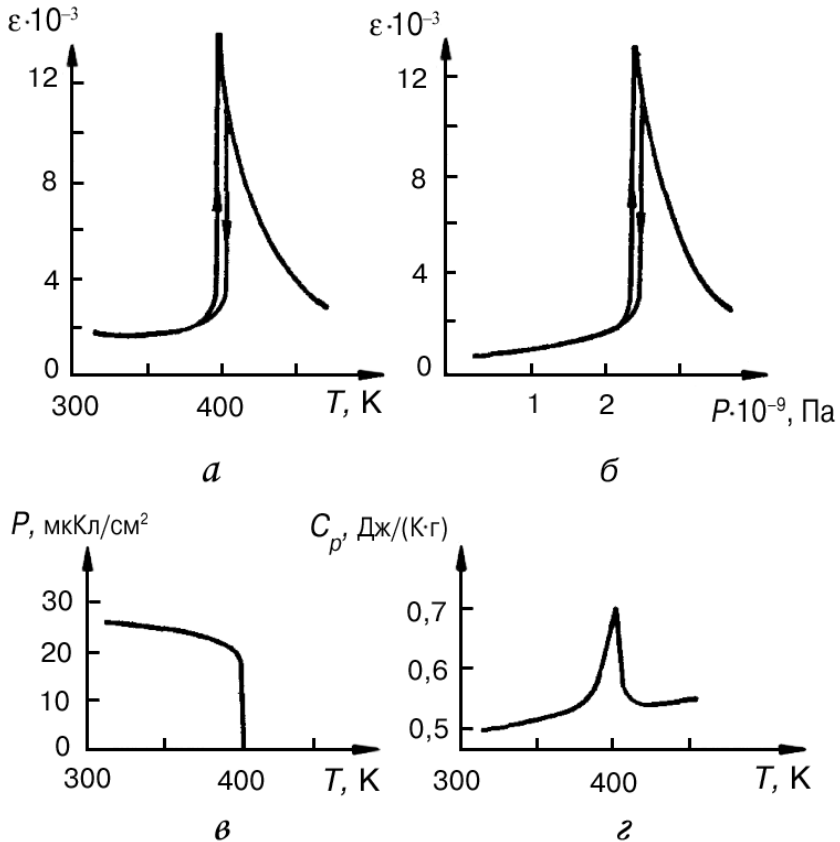


Рис. 9.4. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФП1: *а* – залежність діелектричної проникності  $\varepsilon$  від температури; *б* – залежність  $\varepsilon$  від тиску; *в* – температурна залежність спонтанної поляризації; *г* – температурна залежність теплоємності

Наявність такого особливого поперечного оптичного колювання – відмінна ознака перовскитових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*. (Динамічні властивості цих кристалів описано в шостому розділі).

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу *порядок – безпорядок* (табл. 9.1) вирізняються передусім на два порядки меншими значеннями постійної Кюрі – Вейса  $C$  і наближенням температури ФП  $T_k$  до температури Кюрі – Вейса  $\theta$  (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах добре описується моделлю ФП1).

Таблиця 9.1.

Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості за даними НВЧ досліджень

Речовина	$P_{cs}$ , мкКл·см <sup>-2</sup>	$T_k$ , К	$\theta$ , К	$3 \cdot 10^{-4}$ , К	$W_B$ , еВ	$A/2\pi$ , ГГц · К <sup>-1/2</sup>
Складні оксиди типу перовскиту: CaTiO <sub>3</sub>	–	–	– 90	4,5	3,2	170
SrTiO <sub>3</sub>	–	–	35	8,4	3,2	180
BaTiO <sub>3</sub>	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO <sub>3</sub>	80	780	730	15	3,1	90
KNbO <sub>3</sub>	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO <sub>3</sub>	70	1500	–	–	3,6	–
Кристали з водородними зв'язками: сегнетова сіль	0,25	297	291	0,17	–	–
	–	255	257	0,14	–	–
дейтована сегнетова сіль	–	308	300	–	–	–
	0,35	251	253	–	–	–
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37
Халькогеніди: SbSI	50	295	285	23	1,9	–
SbSBr	10	95	82	12	2,2	–
PbTe	–	–	–	14	0,2	–

Температурну залежність діелектричної проникності та спонтанної поляризованості сегнетоелектриків типу *порядок-безпорядок* показано на рис. 9.5, що пояснюється термодинамічною теорією ФП другого роду. Динамічні властивості цих кристалів відрізняються від властивостей сегнетоелектриків з переходом типу зміщення.

Особливою і цікавою властивістю кристалів з переходом «порядок – безпорядок» є ізотопний ефект – зміщення точки Кюрі в разі заміни водню на дейтерій (табл. 9.1). Це свідчить про важливу роль водневих зв'язків для більшості сегнетоелектриків таких типів. Підсумовані основні експериментальні характеристики сегнетоелектриків цього типу показано на рис. 9.5.



Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 9.1). Цих сегнетоелектриків вирізняє низька ширина забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

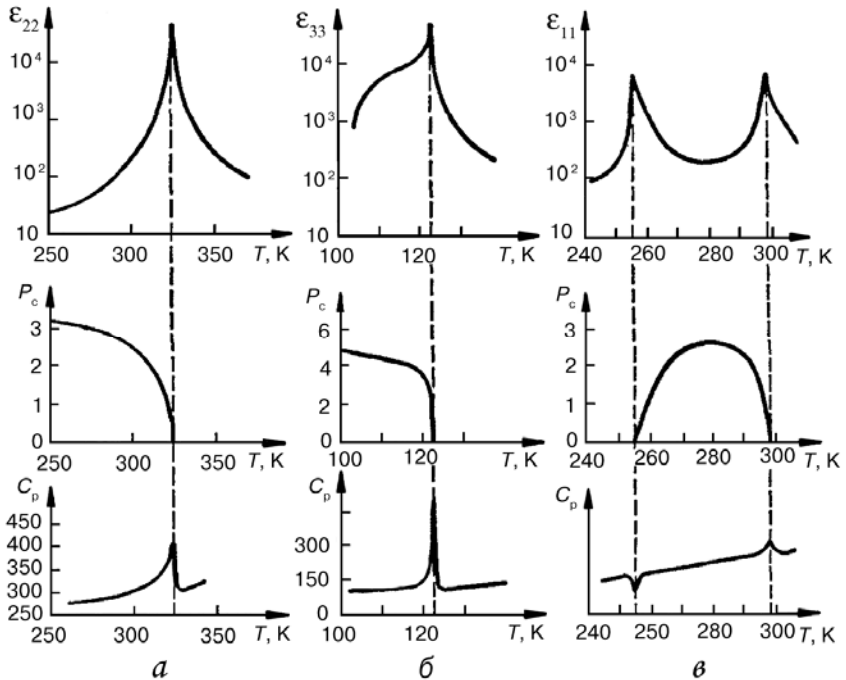


Рис. 9.5. Температурні залежності відносної діелектричної проникності, спонтанної поляризованості (мк-Кл/см<sup>2</sup>) і питомої теплоємності (Дж/(град·моль)) для кристалів, близьких до моделі ФП «порядок-безпорядок»: *а* – тригліцинсульфату (ТГС), NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; *б* – дигірофосфату калію (KDP), KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; *в* – сегнетової солі (CC) KNa<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру ФП енергетично вигідно. Монодомений кристал (рис. 9.6, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачується деяка енергія  $W_1$ . Видно, що енергія зовнішнього поля вже дводоменного кристала буде меншою (рис. 9.6, *б*), ніж монодоменого. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися. Це зниження енергії обмежується ростом енергії  $W_2$ , затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ді-

лянки з різним напрямом  $P_c$  (рис. 9.6, в). Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума  $W_1 + W_2$  буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів складають від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

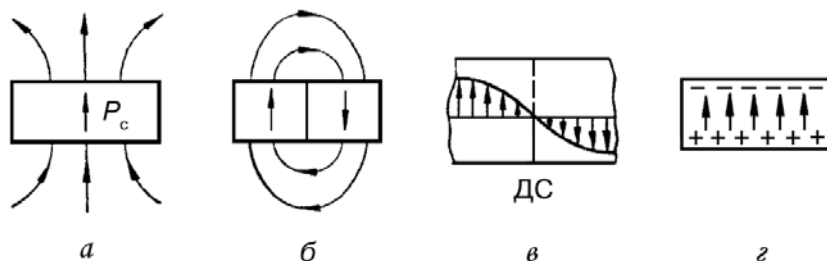


Рис. 9.6. Доменна структура сегнетоелектриків: а – монодомений кристал, що створює в навколишньому просторі деполаризувальне електричне поле; б – дводомений кристал, деполаризувальне поле якого зменшилося; в – структура доменної стінки (ДС), в околі якої  $P_c$  поступово змінює свій напрям на протилежне; г – порівняння з піроелектриком, у якому деполаризувальне поле екрановане зарядами на поверхні кристала

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються. Проте в навколишньому просторі вони електричного поля зазвичай не створюють, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, що рухається до поверхні (рис. 9.6, г). Зі змінюванням температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає компенсуватися і виявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі відколи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки в ньому знову не настане електрична компенсація  $P_c$ ).

Можливість спонтанного дроблення на домени пояснюється лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним станом. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як **піроелектрики, що розбиваються на домени**.

Проте для технічного застосування інколи потрібні якраз монодоменні сегнетоелектричні кристали. Їх використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубах (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів (до яких прикладено електричне поле) або введенням спеціальних домішок, що утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці, треба також створювати монодоменовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямках, п'єзоэффекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і наступним охолодженням у сильному постійному електричному полі. При цьому використовують температурну залежність коерцитивного поля, що істотно зменшується зі зниженням температури (у точці Кюрі  $E_k = 0$ ). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону. Таким чином, п'єзокераміка являє собою *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів*. Перегрівання п'єзокераміки призводить до її деполяризації (як і в разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних властивостей, оскільки упорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Зупинимося спочатку на нелінійності. Петля діелектричного гістерезису (рис 9.1, *a*) спричиняється змушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямі відповідно до напрямку електричного поля. *Переполаризація* сегнетоелектрика в зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність:  $\epsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$ . Цей діелектричний внесок дуже залежить від напруженості електричного поля; залежність  $\epsilon(E)$  набуває технічного застосування.

Петля діелектричного гістерезису характеризує два різні стани поляризації сегнетоелектричного кристала, які стабільно зберігаються, якщо коерцитивне поле надто велике. Цю властивість використовують у *пристроях пам'яті* цифрових ЕОМ з подвійним кодом інформації, а також в інших приладах сучасної електроніки. Однак переполаризація сегнетоелектричних доменів зі збереженням досить високої прямокутності гістерезисної петлі можлива за відносно невисокої швидкості зміни поля: частота всього циклу не може перевищувати  $10^4$ – $10^6$  Гц для об'ємних кристалів (але набагато вища для тонких плівок). У разі надвисоких частот доменна переполаризація зазвичай не встигає впливати на змінне електричне поле. Тому використання доменної нелінійності об'ємних сегнетоелектриків обмежується радіочастотним діапазоном. Зауважимо, що в тонких (менших за 1 мкм) сегнетоелектричних плівках час перемикання поляризації знижується до  $10^{-9}$ с, що знаходить застосування в пристроях пам'яті ЕОМ.

Частотно-температурну залежність діелектричної проникності, типом для сегнетоелектриків з ФП «порядок – безпорядок», показано на рис. 9.7. У міру зростання частоти від інфранизькочастотного діапазону до

оптичних частот дисперсія  $\epsilon$  відбувається в декількох відокремлених один від одного частотних інтервалах. Унаслідок цього діелектричну проникність сегнетоелектричних кристалів можна розглядати як суму декількох діелектричних внесків  $\Delta\epsilon_j$ , обумовлених різними механізмами поляризації. Вище й нижче температури ФП ці механізми можуть розрізнятися.

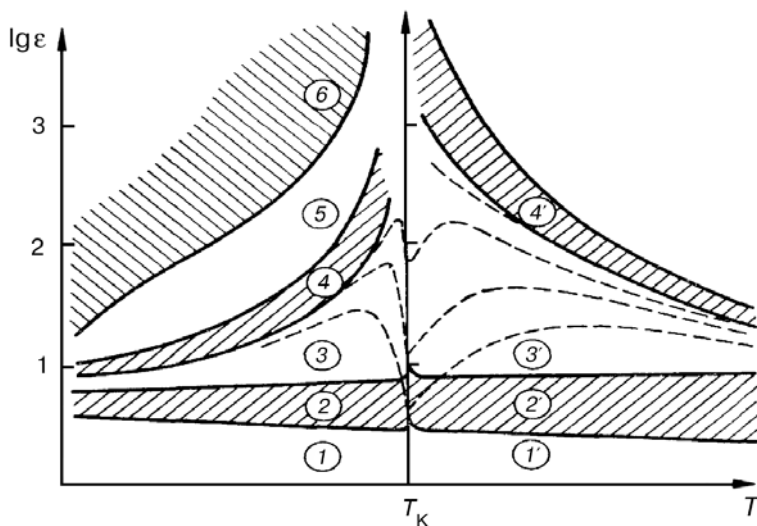


Рис. 9.7. Температурні залежності діелектричних внесків різних механізмів поляризації сегнетоелектриків: вище від  $T_K$  демонстраційні криві наближені до властивостей кристала *KDP*, а нижче від  $T_K$  – до властивостей кристалів ТГС

У полярній області (нижче від точки Кюрі) таких механізмів шість (рис. 9.7;  $T < T_K$ ). Це насамперед оптичний внесок  $\Delta\epsilon_1$ , зумовлений електронною поляризацією, що в сегнетоелектриках розглянутого типу відносно невеликий (див. табл. 9.2). Зміна  $\Delta\epsilon_1$  у разі зміни температури характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом ( $TK_\epsilon < 0$ ) так само, як і у випадку звичайних іонних кристалів.

Мало відрізняється від інших іонних кристалів і поведіння ПЧ вкладу в діелектричну проникність  $\Delta\epsilon_2$ : цей внесок зазвичай невеликий, а його температурна залежність характеризується додатною величиною  $TK_\epsilon$ . Температурна аномалія  $\epsilon_2$  в околі  $T_K$ , як правило, незначна на відміну від сегнетоелектриків типу зміщення.

Інші наведені на рис. 9.7 внески в діелектричну проникність (ділянки 3–6 нижче  $T_K$ ) характеризуються більш низькочастотними механізмами поляризації, тісно пов'язаними із сегнетоелектричним станом кри-

стала. Загальне для них досить швидко зменшення величини  $\Delta\epsilon_j$  у міру віддалення від  $T_K$ , що приблизно можна описати законом Кюрі – Вейса:  $\Delta\epsilon_j = C_j / (\theta_j - T)$ , де  $j = 3, 4, 5$  (для різних механізмів),  $\theta_j$  – температура і  $C_j$  – відповідна постійна Кюрі – Вейса.

Найменше досліджено дисперсію  $\Delta\epsilon_3$  у складному для діелектричних вимірювань діапазоні частот. У сегнетовій солі, наприклад, дисперсія  $\Delta\epsilon_3$  за температур 260–290 К спостерігається за частот 3–40 ГГц, а в кристалах ТГС за температур 280–320 К – за частот 30–200 ГГц. Механізм цієї дисперсії пов'язаний з вилученням діелектричного внеску з поляризації «упорядкування – розупорядкування» полярних груп. Як відомо, за невеликих значень  $T_K - T$ , де внесок  $\Delta\epsilon_3$  великий, спонтанна поляризованість у сегнетоелектриках «порядок – безпорядок» далеко не досягає свого максимального значення. Отже, у цих кристалах утримується значна концентрація полярних атомних груп з дипольними моментами, спрямованими протилежно  $P_c$  у кожному домені. Виникнення таких неупорядкованих груп у полярній фазі ініціюється тепловим рухом атомів, а їх зникнення – внутрішнім електричним полем; вони з'являються і зникають («мерехтять») в об'ємі кристала з частотою, що залежить від різниці  $T_K - T$ , що визначає величину внутрішнього (коерцитивного) поля, пропорційного  $P_c$ .

Дисперсійні рівняння для  $\Delta\epsilon_3$  нижче від  $T_K$  мають бути подібними до рівнянь, що характеризують процеси «упорядкування – розупорядкування» вище від  $T_K$ , за яких цей механізм поляризації домінує. Частота дисперсії  $\Delta\epsilon_3$  у полярній фазі буде трохи вища, ніж у неполярній фазі (у разі однакового віддалення від  $T_K$ ) через внутрішнє поле, що виникає разом зі спонтанною поляризацією.

Електромеханічний внесок у діелектричну проникність  $\Delta\epsilon_4$  в одних кристалах, наприклад, у сегнетовій солі, великий, в інші (тригліцинсульфати) – відносно невеликий (табл. 9.2). Дисперсія  $\Delta\epsilon_4$  реалізується у вигляді одного або декількох діелектричних резонансів. Інерційне «затиснення» сегнетоелектричних кристалів спостерігається за частот  $10^4$ – $10^6$  Гц, причому величина  $\Delta\epsilon_4$  і частотний інтервал цієї дисперсії залежать не тільки від п'єзоелектричних характеристик кристала, але й від ступеня уніполярності полідоменних зразків та їх розмірів, якості металевих електродів та інших випадкових чинників. Іноді п'єзорезонанси істотно ускладнюють дослідження дисперсії  $\Delta\epsilon_4$  – механізму, зумовленого осциляцією доменних стінок.

Таблиця 9.2.

Діелектричні внески і характеристичні частоти різних механізмів поляризації сегнетоелектриків «порядок – безпорядок» за температури 290 К

Кристал	$\Delta\epsilon_1$	$\nu_1$ , Гц	$\Delta\epsilon_2$	$\nu_2$ , Гц	$\Delta\epsilon_3$	$\nu_3$ , Гц	$\Delta\epsilon_4$	$\nu_4$ , Гц	$\Delta\epsilon_5$	$\nu_5$ , Гц	$\Delta\epsilon_6$	$\nu_6$ , Гц
Сегнетова сіль	1,5	Понад $10^{15}$	4	$10^{12}$ – $10^{13}$	11 0	$9 \cdot 10^9$	60	$10^5$ – $10^6$	20	$3 \cdot 10^6$	500	0,5
Тригліцин-сульфат	2,2	Понад $10^{15}$	5	$10^{12}$ – $10^{13}$	12	$8 \cdot 10^{10}$	3	$10^6$ – $10^7$	40	$6 \cdot 10^5$	1000	0,5

Дисперсію  $\Delta\epsilon_5$  у сегнетоелектриках вивчено найбільш ґрунтовно. Цей діелектричний внесок пов'язаний з високою поляризованістю доменних стінок, причиною якої одні автори вважають релаксаційний, а інші – резонансний механізм поляризації. За експериментальними даними не можна чітко визначитись на користь одного з цих механізмів, оскільки дисперсійний спектр розмитий у широкому інтервалі частот через відмінність умов, у яких опиняються різні доменні стінки. Останні експерименти свідчать про те, що товщина доменних стінок (див. рис. 6.8, в) і в кристалах тригліцинсульфіту, і в сегнетовій солі не мала (зокрема, за температури 290 К). Під час охолодження кристала з віддаленням від точки ФП внутрішнє поле кристалів зростає і  $\Delta\epsilon_5$  знижується. Імовірно це зумовлено зменшенням товщини доменних стінок з підвищенням  $T_K - T$ : питомий об'єм областей високої поляризованості знижується, що і приводить до зменшення їх внеску в діелектричну проникність.

Ділянка б на рис. 9.7 відповідає найбільш низькочастотній з описуваних тут дисперсій  $\Delta\epsilon_j$ . Дисперсія  $\Delta\epsilon_6$ , безсумнівно, залежить від доменної структури кристала, але на відміну від  $\Delta\epsilon_5$  дисперсія  $\Delta\epsilon_6$  спостерігається в діапазоні інфранизьких частот. На  $\Delta\epsilon_6$  ще більшою мірою, ніж на  $\Delta\epsilon_5$ , впливають процеси старіння і дефекти кристала. Більш високочастотні внески  $\Delta\epsilon_{3,2,1}$  майже не залежать від цих чинників.

Два основні механізми переполіризації полягають у переміщенні доменних стінок та зародженні нових доменів, сприятливо зорієнтованих до прикладеного поля. Вважається, що в процесі «старіння» доменні стінки закріплюються поблизу дефектів, що спричиняє появу порогового поля, яке протидіє цьому механізму переполіризації в слабкому зовнішньому полі. Так можна пояснити вплив «старіння» на дисперсію  $\Delta\epsilon_6$ .

У *неполярній фазі*, тобто вище від  $T_K$ , динамічні властивості кристалів «порядок – безпорядок» не настільки складні, як у полярній фазі. Крім оптичного ( $\Delta\epsilon_1$ ) і ІЧ ( $\Delta\epsilon_2$ ) внесків у діелектричну проникність, що не мають особливостей порівняно з полярною фазою (рис. 9.7), у нецент-

росиметричних кристалах, наприклад у сегнетовій солі і KDP, має відбуватися дисперсія  $\Delta\epsilon_4$  – електромеханічного внеску, величина якого залежить від температури:

$$\Delta\epsilon_4(T) = \frac{C(T_K - \theta)}{(T - T_K)(T - \theta)}, \quad (9.6)$$

де  $\theta$  – температура Кюрі – Вейса «затисненого» кристала;  $C$  – постійна Кюрі – Вейса, майже однакова для «вільного» та «затисненого» кристалів (електромеханічне затиснення зазвичай відбувається в діапазоні частот  $10^4$ – $10^7$  Гц).

Найбільш цікавий діапазон дисперсії за температури, що перевищує  $T_K$ , подано ділянкою  $3'$ . Дисперсія  $\Delta\epsilon_3'$  характеризує динаміку «упорядкування – разупорядкування» полярних атомних груп у кристалах з ФП «порядок – безпорядок». Пунктирними лініями на ділянці  $3'$  показано характер зміни  $\epsilon(T)$  за різних частот у діапазоні дисперсії. Такі залежності характеризуються чітко вираженим мінімумом  $\epsilon(T)$  поблизу ФП.

Експериментальні дослідження сегнетоелектриків з переходом, наближеним до ФП2, підтверджують наведені вище теоретичні закономірності. Температурні залежності  $\epsilon$ ,  $P_c$  і  $C_p$  трьох кристалів – типових представників різних груп сегнетоелектриків зі структурою, що впорядковується (тригліцинсульфату, дигідрофосфату калію і сегнетової солі), показано на рис. 9.5.

Згідно з теорією у точці Кюрі  $\epsilon_{\max} \rightarrow \infty$ . Насправді ж недосконалість кристалів і експерименту (щодо тригліцинсульфату), особливості ФП і доменної структури (дигідрофосфату калію) та п'єзоэффект (у сегнетовій солі) знижують максимальне значення діелектричної проникності в точці Кюрі. Для кристалів тригліцинсульфату  $\epsilon_{22\max}$  досягає  $3 \cdot 10^5$ , кристалів дигідрофосфату калію  $\epsilon_{33\max} = 5 \cdot 10^4$  та сегнетової солі  $\epsilon_{11\max} = 4 \cdot 10^3$  (індекси при  $\epsilon$  означають головні компоненти тензора  $\epsilon_{ij}$ ). Оскільки всі наведені кристали належать до одноосьових сегнетоелектриків, то й сегнетоелектричні властивості виявляються в них тільки вздовж одного з кристалографічних напрямів. Саме ці напрями, різні для тригліцинсульфату, дигідрофосфату калію і сегнетової солі, характеризуються максимумом  $\epsilon(T)$ .

Температурна залежність спонтанної поляризації  $P_c$  у всіх трьох кристалах приблизно відповідає характеристиці;  $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$  спостережувани відмінності дають підставу розглядати відхилення властивостей того або того реального кристала від ідеалізованої найпростішої теорії ФП2. Температурна залежність теплоємності в цілому підтверджує описану в шостому розділі теорію ФП2, яка передбачає стрибок  $C_p(T)$  у точці переходу. Відмінності від теорії, спостережувани під час експерименту, можна пояснити тим, що в найпростішій теорії Ландау не враховуються флуктуації поляризації.

## 9.2. Термодинамічна теорія сегнетоелектричних фазових переходів першого роду

У шостому розділі термодинамічну теорію Ландау було застосовано до опису порівняно простого ФП2. Ця теорія дозволяє досить детально описати також властивості сегнетоелектриків ФП1.

Вихідним є такий вираз для термодинамічного потенціалу:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6, \quad (9.7)$$

де  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ ;  $\beta < 0$  і  $\gamma > 0$ .

Для ґрунтовного дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції  $\Phi(P)$ , так і для її похідних:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5; \quad (9.8)$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\varepsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4; \quad (9.9)$$

$$\frac{\partial^3\Phi}{\partial P^3} = \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 6\beta P + 20\gamma P^3; \quad (9.10)$$

$$\frac{\partial^4\Phi}{\partial P^4} = \frac{\partial^3 E}{\partial P^3} = 6\beta + 60\gamma P^2. \quad (9.11)$$

Перша умова **стабільності** фази ( $\partial\Phi/\partial P = 0$ ) зводиться у випадку ФП1 до рівняння п'ятого степеня (9.7). Корені цього рівняння такі:

$$P_1 = 0; \quad P_{2,3,4,5} = \pm \left( \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}. \quad (9.12)$$

Для аналізу другої умови **стійкості** ( $\partial^2\Phi/\partial P^2 = 0$ ) досліджують екстремуми рівняння  $E(P) = 0$ , які знаходять за рівнянням (9.9):

$$P_{6,7,8,9} = \pm \left( \frac{-3\beta \pm \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha\gamma}}{10\gamma} \right)^{1/2}. \quad (9.13)$$

У свою чергу, екстремуми залежності  $\partial E/\partial P$  є особливими точками виразу (9.10):

$$P_{10} = 0; \quad P_{11,12} = \pm \sqrt{-\frac{3\beta}{10\gamma}}. \quad (9.14)$$



І нарешті, з рівняння (9.11) маємо

$$P_{13,14} = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{10\gamma}}. \quad (9.15)$$

Чотирнадцять особливих точок (екстремумів, перегинів, перетинань з осями) характеризують кілька варіантів змінювання залежності  $\Phi(P)$ , що виникають в околі ФПІ у разі зміни співвідношення між коефіцієнтами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Загальні для всіх цих варіантів залежності показано на рис. 9.8.

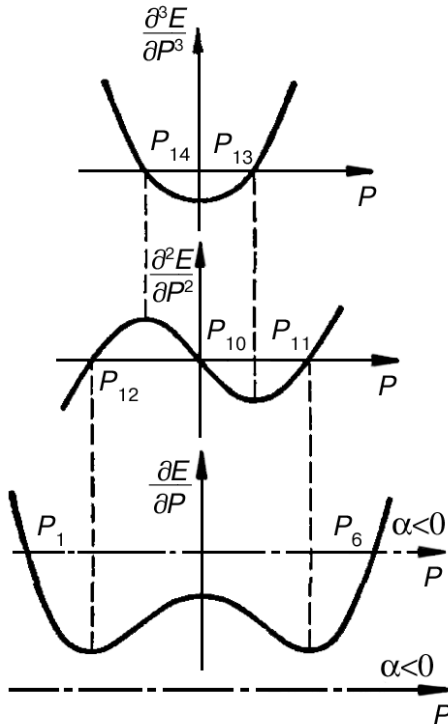


Рис. 9.8. Похідні термодинамічного потенціалу, характерні для ФПІ

Справді, усі корені рівняння (9.10) – дійсні (формули 9.14 і 9.15), бо постулюються  $\beta < 0$  і  $\gamma > 0$ . Тому  $P_{13}$  і  $P_{14}$  визначають відповідно мінімум і максимум функції  $\partial^2 E / \partial P^2$ , а  $P_{10}$ ,  $P_{11}$  і  $P_{12}$  – максимум і два мінімуми функції  $\partial E / \partial P$  (рис. 9.8). Подальший аналіз залежить від величини  $\alpha$ , що змінюється з підвищенням температури згідно з рівнянням (9.7).

Розглянемо спочатку властивості сегнетоелектриків з переходом першого роду в полярній фазі за достатнього віддалення від критичної точки  $T_k$ , коли  $T < \theta$  і  $\alpha < 0$ . У цьому разі, як випливає з виразу (9.13), рівняння (9.9) має тільки два дійсні корені ( $P_6$  і  $P_7$ ) з чотирьох. При цьому залежність  $E(P)$  характеризується мінімумом при  $P_6$  і максимумом при  $P_7$ , а також перетинає вісь  $P$  в трьох точках:

$$P_1 = 0; \quad P_{2,3} = \pm \left( \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}.$$

Корені  $P_4$  і  $P_5$  у виразі (9.12) уявні, оскільки  $\alpha < 0$ .

Характеристики  $\partial E/\partial P$  й  $E(P)$  зображено на рис. 9.9. Подавши функціональну залежність  $E(P)$  як  $P(E)$ , одержимо ситуацію, аналогічну показаній на рис. 6.7 (з областю нестійкості і петлею діелектричного гістерезису). Відповідно змінюється і діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Отже, основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – *петля гістерезису і нелінійність  $\varepsilon(E)$  – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.*

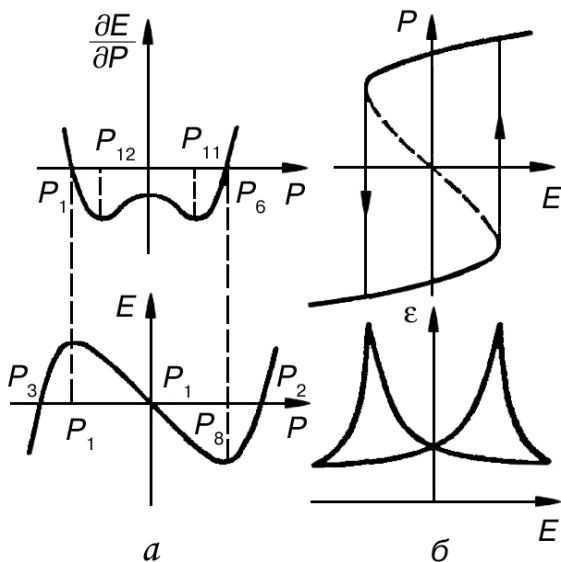


Рис. 9.9. Похідні термодинамічного потенціалу, петля діелектричного гістерезису і діелектрична нелінійність сегнетоелектриків із ФП1 у полярній фазі

Розглянемо тепер температурну залежність *спонтанної поляризованості* у випадку ФП1 (рис. 9.10). У точці переходу термодинамічні потенціали неполярної фази  $\Phi(P) = \Phi_0$  ( $P = 0$ ) і полярної фази (вираз 9.7, якщо  $P = 0$ ) мають бути однакові. Звідси:

$$\alpha + \frac{\beta}{2}P^2 + \frac{\gamma}{3}P^4 = 0.$$

Підставивши в цей вираз величину  $P_c$ , визначену за рівнянням (9.12) (корені  $P_{2-5}$ , тому що корінь  $P_1$  для полярної фази є побічним розв'язком), одержимо рівняння, що зв'язує всі три параметри:  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Розв'язком цього рівняння (рекомендується виконати самостійно) буде таке значення величини, яке змінюється з підвищенням температури, за якого відбувається ФП1:

$$\alpha_k = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma}. \quad (9.16)$$

Таким чином, ФП1 відбувається не при  $T = \theta$  і  $\alpha = 0$ , а за додатної величини параметра  $\alpha$  (формула 9.16, де  $\gamma > 0$ ). Отже, критична температура  $T_k$  у випадку ФП1 більша від  $\theta$ , на відміну від розглянутого вище ФП2, де  $T_k = \theta$ . Спонтанна поляризованість, якщо  $T = T_k$ , виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величину цього стрибка можна знайти, підставивши  $\alpha_k$  з виразу (9.16) у рівняння (9.12):

$$\Delta P_c^2 = \frac{3}{4} \frac{\beta}{\gamma}.$$

Стрибком у точці переходу першого роду змінюється і величина  $\varepsilon$ . Справді, вище температури  $T_k$  з рівняння (9.9) з урахуванням  $P = 0$  маємо  $\varepsilon = C(T - \theta)^{-1}$ , тому що  $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ . Оскільки перехід виникає за вищої температури, ніж температура Кюрі – Вейса, то й максимальна величина  $\varepsilon$  у точці ФП1 має цілком визначене (не нескінченне, як у разі ФП2) значення. Величину  $\varepsilon_{\max} = \frac{16}{3} \frac{\gamma}{\beta^2}$  знаходять за рівнянням (9.16), тому що  $\varepsilon = 1/\alpha$ .

Стрибок діелектричної проникності в разі переходу в полярну фазу також можна знайти за наведеними виразами:  $\Delta\varepsilon = \frac{4}{3} \frac{\gamma}{\beta^2}$ . Нижче від точки Кюрі  $\varepsilon$

змінюється з підвищенням температури в чотири рази інтенсивніше, ніж у неполярній фазі (рис. 9.11). Дійсно, після підстановки рівняння (9.12) у вираз (9.9) і перетворень одержимо  $1/\varepsilon = -4\alpha$ , звідки  $\varepsilon = \frac{C}{4(T - \theta)}$ . Відзначи-

мо, що для сегнетоелектриків з переходом першого роду зниження  $\varepsilon(T)$  у разі віддалення від  $T_k$  у полярній фазі має відбуватися удвічі швидше, ніж у розглянутому раніше випадку ФП2.

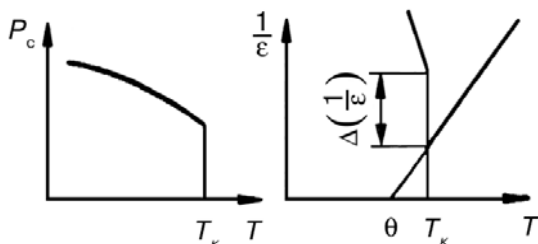


Рис. 9.10. Температурні залежності спонтанної поляризованості й оберненої діелектричної проникності в сегнетоелектриках із ФП1

Дослідити *неполярну фазу* поблизу переходу першого роду можна аналогічно. Результат такого дослідження показано на рис. 9.11, де введено допоміжний параметр  $\xi = \frac{\alpha\gamma}{\beta^2}$ . У міру зменшення величини  $\alpha$  з

підвищенням температури і наближення до точки ФП1 змінюється співвідношення між  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ , унаслідок чого змінюється параметр  $\xi$ . При цьому з'являється подвійна петля діелектричного гістерезису в деякому температурному інтервалі вище від точки Кюрі, а також виявляються інші цікаві варіанти залежностей  $P(E)$  і  $\varepsilon(E)$ .

Найбільш ґрунтовно вивчено сегнетоелектрик, у якому перехід має характер ФП1, – титанат барію. У цьому сегнетоелектрику дійсно реалізуються всі особливості сегнетоелектричного переходу першого роду (див. рис. 9.4). Температурний максимум  $\varepsilon$  у чистому  $\text{BaTiO}_3$  спостерігається, якщо  $T_k = 400$  К, а температура Кюрі – Вейса  $\theta = 388$  К. Постійна Кюрі – Вейса в титанаті барію  $C = 1,2 \cdot 10^5$  К, а  $\varepsilon_{\text{max}} = 10000$ . Максимум діелектричної проникності та перехід у неполярну фазу досягають не тільки нагріванням титанату барію, але й відповідно до термодинамічної теорії підвищенням тиску (див. рис. 9.4), причому для цього дослідження температура передбачається постійною.

Спонтанна поляризованість у  $\text{BaTiO}_3$  під час ФП відбувається стрибком згідно з теорією ФП1. Стрибком знижується в точці Кюрі і діелектрична проникність. Отже, найважливіші зміни діелектричних властивостей сегнетоелектриків у разі ФП як першого, так і другого роду успішно пояснюється термодинамічною теорією.

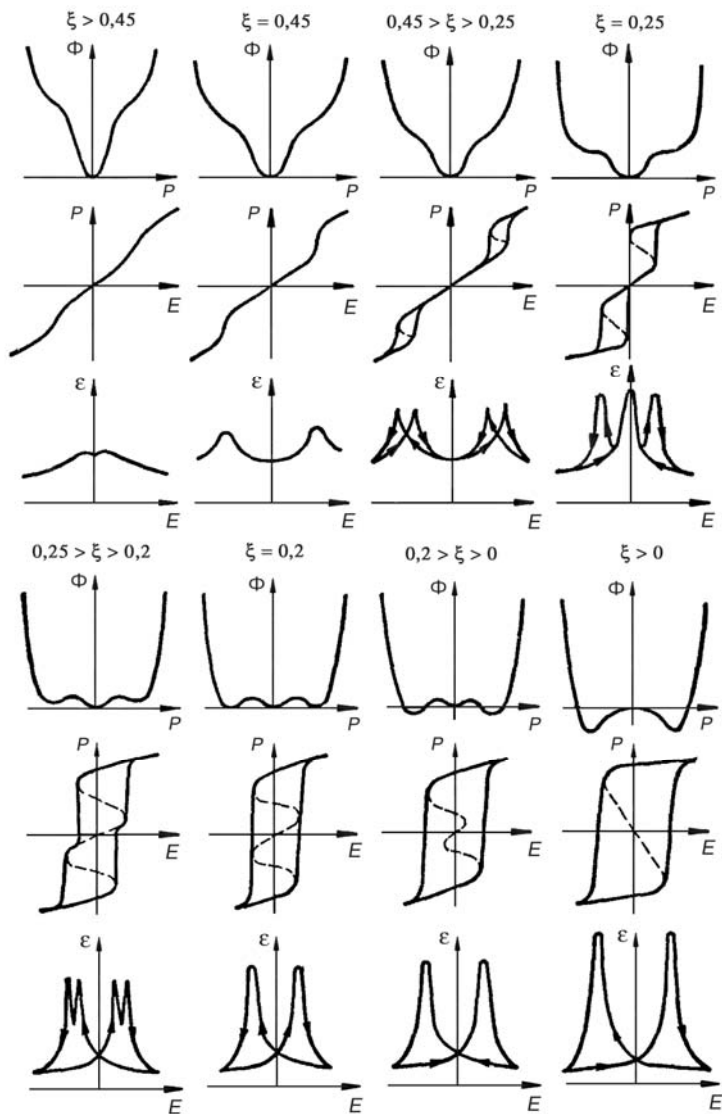


Рис. 9.11. Вигляд функцій  $\Phi(P)$ ,  $P(E)$  і  $\varepsilon(E)$  за різних співвідношень констант у розкладанні в ряд термодинамічного потенціалу  $\Phi$ : у міру зменшення параметра  $\alpha$  ФП1 проходить різні стадії (якщо  $0,4 > \xi > 0,25$ , спостерігається подвійна петля діелектричного гістерезису, якщо  $0,25 > \xi > 0,2$ , – гістерезисна петля «з перетяжкою»)

Слід зазначити, що титанат барію цікавий ще й тим, що в ньому, крім основного ФП, за температури  $T_k = 400$  К з неполярної в полярну фазу відбуваються ще *два переходи між різними полярними фазами*. Ці ФП відбуваються за температур близько 300 і 200 К. У послідовності ФП у  $\text{BaTiO}_3$  симетрія змінюється від кубічної (за температури понад 400 К) до ромбоєдричної (за температури нижчої від 200 К), проходячи тетрагональну і ромбічну фази (див. рис. 6.9). Під час цих переходів абсолютна величина  $P_c$  змінюється мало, але спонтанна поляризованість змінює свій напрям. У тетрагональній фазі  $P_c$  спрямована по ребру колишнього куба, тобто вздовж  $[100]$ , у ромбічній фазі – по діагоналі грані куба  $[110]$ , а в самій низькотемпературній ромбоєдричній фазі – по об'ємній діагоналі, тобто вздовж  $[111]$ . Усі переходи у  $\text{BaTiO}_3$  – це ФП1, причому в околі переходів спостерігається значний температурний гістерезис.

Вибір параметра порядку у феноменологічній теорії Ландау ґрунтується на виділенні найважливішої властивості кристала. У випадку сегнетоелектриків вибір *поляризованості* як параметра порядку дозволяє пояснити не тільки температурну залежність  $P_c$ , але й великий максимум діелектричної проникності в околі ФП.

Проте відомі випадки виникнення під час ФП спонтанної поляризованості без помітного максимуму  $\varepsilon(T)$ , наприклад, у кристалах молібдату гадолінію  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Цей сегнетоелектрик становить великий інтерес для сучасної техніки через його електрооптичні та пружнооптичні характеристики. Температурну залежність  $\varepsilon$  молібдату гадолінію показано на рис. 6.13, *а*. Видно, що поява спонтанної поляризованості під час ФП не супроводжується максимумом  $\varepsilon$ , хоча за температури нижчої від  $T_k = 432$  К у цьому кристалі спостерігається діелектричний гістерезис. Такі сегнетоелектрики називають *невласними*. У них поляризованість не є параметром ФП. У випадку  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , наприклад, причиною структурного упорядкування в точці Кюрі є механічні деформації, а спонтанна поляризованість виникає під час ФП як одна з властивостей упорядкованої фази.

У деяких кристалах, подібних за структурою до сегнетоелектриків, поблизу ФП може не тільки не виражатися максимум  $\varepsilon(T)$ , але й нижче ФП  $P_c$  не виникає. У точці Кюрі відзначається лише невеликий стрибок  $\varepsilon$ . Наприклад, такий ФП спостерігається в ортофосфаті свинцю  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  (див. рис. 6.13, *б*). Цей ФП не є сегнетоелектричним, хоча за видом залежності  $\varepsilon(T)$  нагадує невласні сегнетоелектрики. Сильне електричне поле не переводить кристал у полярну фазу, а отже, він не належить до антисегнетоелектриків. Ортофосфат свинцю є *сегнетоеластиком*.

### 9.3. Застосування сегнетоелектриків в електроніці

Якщо як приклад узяти такий сучасний пристрій, як мобільний телефон, то виявиться, що сегнетоелектричні матеріали застосовуються в багатьох його компонентах. Насамперед, його *мікрофон* (що використовує прямий п'єзо ефект) і *телефон* (що працює за принципом оберненого п'єзо ефекту). Крім того, п'єзо ефект використовують у *радіочастотних фільтрах*, реалізованих на ПАХ, створюваних у сегнетоелектричних плівках. У надвисокочастотних фільтрах сигналів (НВЧ фільтрах) застосовують споріднені із сегнетоелектриками діелектричні матеріали високої проникності з малими втратами (цим діелектрикам присвячено десятий розділ). І, нарешті, надмініатюрні *керамічні конденсатори*, використовувани в мобільному телефоні, також виготовлюють із сегнетоелектричних матеріалів.

Деякі приклади застосування сегнетоелектриків в електронних пристроях (рис. 9.12) розглянуто нижче.

#### 9.3.1. Конденсаторні матеріали

Найпоширеніший вид радіокомпонентів на основі сегнетоелектриків – керамічні конденсатори, частка яких у всьому обсязі випуску радіотехнічних конденсаторів становить 50–60% від абсолютного обсягу випуску – десятків мільярдів штук за рік. Основні технічні характеристики типів сегнетокерамічних конденсаторів і особливості технології їх виробництва наведено в спеціалізованих довідниках. Обмежимося формулюванням найважливіших вимог, пропонованих до конденсаторної сегнетокераміки, і аналізом можливостей їх задоволення.

Найбільш загальні вимоги такі: для низькочастотних матеріалів – найбільша досяжна діелектрична проникність за заданого значення її температурного коефіцієнта; для високочастотних матеріалів – її найвища температурна стабільність (десятий розділ). В усіх випадках необхідне забезпечення найменших діелектричних втрат за максимальних значень діелектричної міцності й об'ємного питомого опору. Додаткові вимоги – стійкість до електрохімічного старіння, що забезпечує експлуатаційну довговічність, і, природно, дешевизна та доступність вихідної сировини.

Як вихідну сировину для конденсаторів використовують не індивідуальні сполуки, а їх суміші або тверді розчини, – щоб задовольнити жорсткі обмеження щодо допусків на електрофізичні характеристики та їх температурно-польові залежності. Склад застосовуваних матеріалів визначають за результатами ґрунтовного фізико-хімічного дослідження відповідних систем,

часто – багатокомпонентних або з малими модифікованими домішками.



Рис. 9.12. Сегнетоелектрики в сучасній електроніці та приладобудуванні



На практиці переважно використовують системи на основі титанатів, цирконатів і станатів лужноземельних металів і вісмуту. У ряді випадків знаходять застосування неперовскитні системи із шаруватою структурою або системи, що належать до типу калійно-вольфрамової бронзи. Один з використовуваних матеріалознавчих підходів до керування температурною залежністю  $\epsilon$  і відповідно ємністю конденсатора – синтез матеріалів із заданим ступенем розмиття ФП.

Зменшення діелектричних втрат домагаються переходом на технології гарячого або ізостатичного пресування, що підвищує щільність кераміки, а також використанням різних видів склозв'язувальних домішок, аж до створення сегнетоситалів на основі виділення із склофазної матриці мікрочастин – носіїв бажаних діелектричних властивостей. Вибираючи сполуку і технологію, можна керувати таким технічно значущим параметром, як діелектрична нелінійність – зміна ємності конденсатора в разі накладення керувального електричного поля. Одержувані таким способом *вариконди* набули застосування в приладобудуванні, включаючи термокомпенсовані конденсатори електронних годинників і багато пристроїв автоматики. Висока технологічність сучасних видів конденсаторної кераміки забезпечує її масове виробництво з дотриманням заданої відтворюваності робочих характеристик виробів.

### **9.3.2. Компоненти на основі сегнетоелектриків напівпровідників**

До таких компонентів належать два типи радіокомпонентів, що ґрунтуються на напівпровідникових властивостях модифікованої (легованої) сегнетокераміки, виготовленої переважно на основі титанату барію. Це – малогабаритні конденсатори і позистори на основі напівпровідникової сегнетокераміки.

У малогабаритних конденсаторах використовується ефект бар'єрної ємності на поверхні напівпровідника. Тому такі конденсатори виготовляють з бар'єрним шаром; у них використовується ємність збідненого носіями заряду шару, що утворюється в зоні зіткнення напівпровідникової кераміки і металевого (срібного, паладієвого, нікелевого) електрода. Провідність бар'єрного шару досить висока відповідно за високої бар'єрної ємності легованого або відновленого титанату барію, що досягає  $10 \text{ мкФ/см}^2$ ; робоча напруга подібних конденсаторів не перевищує декількох вольтів.

Порівняно вищі номінальні робочі напруги (до декількох десятків вольтів) досягаються в напівпровідникових конденсаторах з діелектричним шаром, одержуваним термообробкою на повітрі відновленого титанату барію (в оптимальному випадку – твердого розчину зі структу-

рою, що полегшує міграцію кисневих вакансій і їх відновлення). Використання напівпровідникової сегнетокераміки дозволяє одержати і полярні конденсатори з одним омичним і одним неомичним контактами, ємність яких у кілька разів більша від ємності неполярних конденсаторів.

Доречно вказати, що в розглянутих варіантах створення конденсаторних матеріалів із загальною діелектричною проникністю істотне значення має прогрес у технології одержання матеріалів з міжзерновими прошарками. Ці матеріали характеризуються різною сполукою і структурою в об'ємі зерна і на його поверхні, що відкриває нові можливості, зокрема використання спалюваних електродів з неблагородних металів.

Другий тип радіокомпонентів на основі напівпровідникової сегнетокераміки – терморезистори з високим додатним температурним коефіцієнтом опору (ТКО) – позистори. Характерною ознакою позисторів порівняно з раніше розробленими терморезисторами, що мають від'ємний ТКО, є величезний діапазон зміни опору (до  $10^6$  разів). Крім того, вони характеризуються різкою зміною опору в точці Кюрі використовуваного сегнетоелектрика, що істотно полегшує застосування позисторів у численних пристроях автоматики і регулювання.

Промисловий випуск позисторів різних типів досяг великих обсягів і має явну тенденцію до подальшого зростання. Дотримання жорстких технологічних вимог, що забезпечують відтворюваність наддрібнозернистих структур з однорідними бар'єрними шарами, стимулювало дуже високий темп випуску позисторів перовскитного типу і різних пристроїв на їх основі – від фенів для сушіння волосся до систем підігріву автомобільних двигунів і автоматів, що запобігають перевантаженню електромереж. Відзначається також швидкий темп росту застосування різних керамічних датчиків, включаючи аналізатори відпрацьованих газів в автомобілебудуванні.

### **9.3.3. Пристрої, побудовані на ефекті перемикання поляризації**

Як відомо, одна з основних особливостей сегнетоелектриків, що забезпечують їх практичне використання, – наявність реверсивної спонтанної поляризації, інакше – ефекту перемикання. Цей ефект виражений тим чіткіше, чим більш прямокутна петля діелектричного гістерезису і чим менша величина коерцитивного поля  $E_k$  (рис. 9.13, *a*). Наявність ефекту перемикання – основна умова для використання сегнетоелектриків в одному з двох стабільних станів поляризації, інформація про які може бути інтерпретована як нуль або одиниця у подвійній системі числення – математичній базі сучасної обчислювальної техніки.

Можливість реального використання конкретних сегнетоелектриків в елементній базі ЕОМ і логічних пристроях систем автоматики визначається залежно від характеру знака поляризації в разі опитування зчитувальним імпульсом. На відміну від феромагнетиків «об'ємні» сегнетоелектрики не мають визначеного порога перемикавання, тобто досить тривале додавання більш слабого поля оберненого знака зрештою зумовлює перемикавання, у цьому випадку – втрату інформації. Це обумовлює порівняно невисокий ступінь збереження інформації, записаної у вузлі матричного запам'ятовувального пристрою, у результаті впливу дробових імпульсів оберненого знака, що надходять під час зчитування інформації з будь-якої комірки цього запам'ятовувального пристрою. Виняток становить лише титанат вісмуту  $\text{Ві}_4\text{Ті}_3\text{О}_{12}$ , що зумовлено незвичайним механізмом перемикавання, характерним для цього моноклінного кристала: у разі впливу перемикального поля відбувається поворот  $P_c$  усього на  $30^\circ$ . (Але при цьому  $c$ -складова  $P_c$  імітує потрібне для роботи комірки  $180^\circ$ -градусне перемикавання поляризації).

Однак практичне застосування в запам'ятовувальних пристроях одержали останнім часом не «об'ємні» елементи, а тонкі плівки сегнетоелектриків, інтегровані з напівпровідником. Їх використовують у матричних запам'ятовувальних пристроях і як логічні елементи. Принципові особливості пристроїв, побудованих на перемиканні поляризації в сегнетоелектриках, – це досяжність високої щільності інтеграції (до  $10^{12}$  біт/см<sup>2</sup>), потенційне керування, мале енергоспоживання і т. ін. Це дозволяє сподіватись, що незабаром їх будуть широко впроваджувати.

#### **9.3.4. Гібридні структури, що використовують ефект сегнетоелектричного перемикавання**

У пристроях цього типу сегнетоелектрики застосовують у поєднанні з іншими активними матеріалами. Основа дії таких пристроїв – вплив процесів повної або часткової переполяризації сегнетоелектрика для досягнення конкретної мети – зміни властивостей контактуючого з ним матеріалу, зокрема електролюмінесцентного, фотопровідникового або напівпровідникового. Розглянемо в зазначеній послідовності деякі приклади подібних пристроїв.

**Пристрої, що використовують гібридну структуру сегнетоелектрик – електролюмінофор.** Це один з видів індикаторних пристроїв, у яких сегнетоелектрик забезпечує можливість запам'ятовування уведеної відеоінформації і регулює яскравість світіння керованого електролюмінесцентного екрана. Типовий приклад подібного індикаторного табло – 1200-елементний індикатор з матричною адресацією. Конструкція кожної сегнетоелектричної панелі являє собою шарувату структуру: скляна підкладка – система напиля-

них електродів – шар сегнетокераміки – система електродів. Кожен елемент сегнетоелектричної керувальної структури з'єднується зі «своїм» електролюмінесцентним елементом, оформленим на загальній панелі, що являє собою скляну пластину з нанесеною на неї плівкою електролюмінофору завтовшки 0,02 мм. Як сегнетоелектричний матеріал використовують кераміку спеціальної сполуки PZT із точкою Кюрі 150 °С, залишковою поляризацією 30 мкКл/см<sup>2</sup>, низьким коерцитивним полем 5 кВ/см і високою пробивною напругою. Як електролюмінофор застосовують сульфід-селенід цинку, активований міддю, з первісною яскравістю за оптимального порушення 160 кд/м<sup>2</sup> та часу напівспаду яскравості світіння 1000 год. Під час випробування описуваного табло був отриманий контраст 100 : 1, що за досягнутої яскравості забезпечував можливість спостереження в помірно освітленому приміщенні. Можна сподіватися, що індикатор подібного типу виявиться перспективним для конструювання плоских телевізійних екранів великого розміру. Безперечно, що досягнення цієї мети потребує значних зусиль як щодо оптимізації характеристик матеріалів, так і щодо створення конструкції, досить технологічної для масового виробництва. Одна з реальних можливостей розвитку індикаторів розглянутого типу – створення керованих знакомісць в індикаторах відображення реальних обставин, наприклад у системах контролю руху аеропортів.

**Пристрій, що використовують гібридну структуру сегнетоелектрик–фотопровідник.** Подібні пристрої мають здатність до тривалого зберігання оптично записаної інформації, що може бути електрично стерта і знову перезаписана. Такий набір функціональних характеристик забезпечує можливість широкого використання подібних структур як запам'ятовувальних пристроїв, керованих транспарантів-формувачів сторінок у голографічних запам'ятовувальних пристроях і спеціальних фотопроцесорів. Типовий пристрій сегнетоелектрик–*n*-фотопровідник являє собою пластину сегнетоелектрика, на яку нанесено шар фотопровідника. На обох поверхнях двошарової структури розпилені суцільні електроди, верхній з яких обов'язково має бути прозорим. Записуване зображення або сканується по точках, або проектується на поверхню фотопровідника, причому одночасно на структуру подається «записувальний» імпульс напруги.

Завдяки різкому падінню опору фотопровідника в освітлених ділянках майже вся прикладена напруга падає на шар сегнетоелектрика, локально переполіаризуючи його і тим самим створюючи в ньому просторовий розподіл поляризації, що відповідає розподілові освітленості в записуваному зображенні. Під час електричного зчитування записаної інформації відбувається її руйнування; оптичне зчитування можна здійснити без руйнування, якщо використати сегнетоелектрики з визначеними електрооптичними властивостями.

ми. Прикладом подібних запам'ятовувальних пристроїв є пристрій, у якому плівка фотопровідника CdSe завтовшки 0,7 мкм осаджувалася на поверхню напиленого шару сегнетоелектрика  $(\text{PbBiLa})(\text{Fe,Nb,Zr})\text{O}_3$ . Ємність запам'ятовувального пристрою становила  $6 \cdot 10^6$  біт. Після  $10^9$  циклів переполяризації «утома» сегнетоелектричної плівки виявлялася слабо, однак за час  $10^6$  с у ній відбувався спад залишкової поляризації приблизно на 30% з наступним виходом на насичення. Ця обставина, природно, знижувала реалізоване в системі відношення «шум–сигнал–шум».

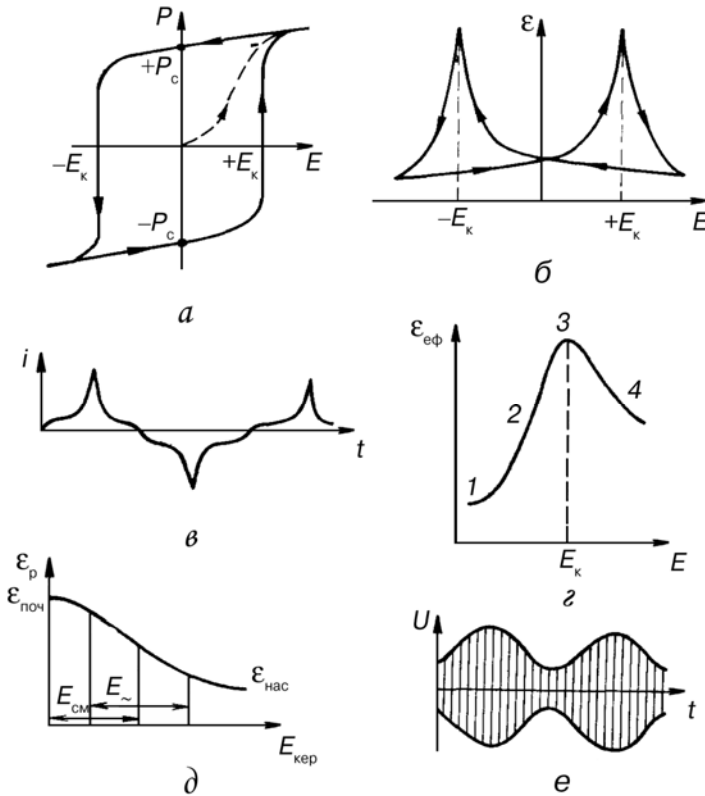


Рис. 9.13. Основні нелінійні властивості сегнетоелектриків: *a* – діелектричний гістерезис; *б* – динамічна нелінійність; *в* – нелінійний струм через сегнетоконденсатор; *г* – ефективна нелінійність; *д* – реверсивна нелінійність; *е* – амплітудна модуляція за допомогою сегнетоконденсатора

**Пристрої, що використовують гібридну структуру сегнетоелектрик–напівпровідник.** За прямого контакту сегнетоелектричного і напівпровідникового матеріалів можна керувати електричними характеристиками напівпровідника, змінюючи стан поляризації сегнетоелектрика. Зокрема, на подібних «сендвичах» реалізовано адаптивні резистори, величина опору яких встановлюється в широкому діапазоні подачею коротких імпульсів задавальної напруги, і не потребує подальших витрат потужності на підтримання заданої провідності. З використанням, наприклад, кристала ТГС із плівкою силіцію *p*-типу і діелектричною плівкою SiO<sub>2</sub>, було створено транзистор, керування передатними характеристиками якого, включаючи граничну напругу, здійснюється зміною стану поляризації сегнетоелектрика. Істотно більшу стабільність характеристик мають системи з тонкої плівки Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, напиленої на силіцієву підкладку. Це свідчить про принципову застосовність у створенні подібних структур за планарною літографічною технологією, використовуваною у виробництві інтегрованих схем, надвеликих інтегральних схем і мікропроцесорів, що дає підставу сподіватись на створення схем, які містять набори адаптивних транзисторів. Сегнетоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідником, що виконують функцію постійної довгострокової пам'яті, властиву гібридним структурам сегнетоелектрик – напівпровідник, у майбутньому виробництві приладів мають великі перспективи.

#### **9.4. Застосування нелінійних властивостей сегнетоелектриків**

Нелінійні діелектрики дозволяють перетворювати електричні сигнали (модуляція, посилення, перетворення і т. ін.). Як відомо, електрична індукція діелектриків пропорційна напруженості електричного поля  $D \sim \epsilon E$ , або, що те саме, індукованим електричним полем поляризація лінійно зв'язана з полем  $P \sim \chi E$ , причому  $\epsilon = 1 + \chi$ . Однак у ряді випадків ці лінійні співвідношення порушуються, оскільки діелектрична проникність сама залежить від напруженості поля  $\epsilon = \epsilon(E)$  (або  $\chi = \chi(E)$ ). Нелінійним називають діелектрик, у якому діелектрична проникність змінюється в електричному полі.

У дуже сильних полях будь-який діелектрик виявляється нелінійним. Але зміна  $\epsilon(E)$  зазвичай незначна, і нею можна знехтувати. На діелектричну нелінійність доводиться зважати (і її використовують у техніці) тільки в сегнетоелектриках і споріднених з ними матеріалах.

### 9.4.1. Механізми діелектричної нелінійності

Залежність макроскопічного параметра  $\varepsilon$  від середнього макроскопічного поля  $E$  означає, що мікроскопічна поляризованість тих чи тих механізмів поляризації залежить від мікроскопічного поля  $F$ , діючого на молекули, атоми або іони. Однак установити загальний аналітичний зв'язок  $\varepsilon(E)$  на підставі залежності поляризованості  $\alpha(F)$  складно, оскільки залежність  $F(E)$  визначається конкретною структурою будь-яких діелектриків і може бути досить різною.

Тому нелінійну залежність  $\varepsilon(E)$  доцільно подати у вигляді ряду

$$\varepsilon(E) = \varepsilon(0) + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 \dots, \quad (9.17)$$

який швидко збігається.

Для центросиметричних діелектриків (неп'єзоелектриків) функція  $\varepsilon(E)$  є парною, і всі коефіцієнти при непарних ступенях  $E$  в рівнянні (6.8) дорівнюють нулеві. У зв'язку зі швидкою збіжністю ряду нелінійність  $\varepsilon$  центросиметричних діелектриків описується виразом

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(0) + \varepsilon_2 E^2. \quad (9.18)$$

У випадку діелектриків з нецентросиметричною структурою всі коефіцієнти ряду (9.17) відмінні від нуля, але внаслідок швидкої збіжності можна обмежитися другим членом ряду:

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(0) + \varepsilon_1 E. \quad (9.19)$$

Кількісне порівняння нелінійності різних діелектриків можливе за диференціальним параметром:  $N = (1/\varepsilon)d\varepsilon/dE$ , що вводиться за аналогією з температурним коефіцієнтом діелектричної проникності:  $\text{ТК}\varepsilon = (1/\varepsilon)d\varepsilon/dT$ . Із виразів (9.18) і (9.19) легко одержати, що коефіцієнти  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  пов'язані з нелінійністю  $N$  простими співвідношеннями як для нецентросиметричних, так і для центросиметричних діелектриків:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon N \text{ і } \varepsilon_2 = \varepsilon N/2E.$$

Для всіх механізмів поляризації, крім оптичної поляризації і реполяризації сегнетоелектричних доменів, коефіцієнти  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  у виразах (9.18) і (9.19) *від'ємні*, тобто в сильних електричних полях діелектрична проникність зменшується і тому  $N < 0$ . У випадку оптичної нелінійності  $\varepsilon(E)$  зростає.

### 9.4.2. Нелінійність сегнетоелектриків

Переполяризація доменів – головна особливість сегнетоелектриків, що відображена в їх визначенні. Петлю діелектричного гістерезису – головну характеристику доменної нелінійності сегнетоелектриків – показано на рис. 9.13, а. Як і у феромагнетиках, гістерезис сегнетоелектриків зумовлений переорієнтацією доменів: спочатку домени орієнтуються зі збільшенням  $E$  (штрихова крива), після чого настає насичення і ріст  $P(E)$  сповільнюється.

Зі зменшенням поля знижується тільки індукована поляризація, тому, якщо  $E = 0$ , то залишається лише спонтанна поляризація  $P_c$ . Зміна знака поля спочатку впливає тільки на індуковану поляризацію (лінійну частину петлі гістерезису), але, як тільки поле досягає коерцитивного значення  $E_k$ , спонтанна поляризація швидко змінюється від  $+P_c$  до  $-P_c$ . Зі змінюванням поля надалі цикл повторюється, тому зміна  $P(E)$  характеризується петлею.

Два протилежні значення спонтанної поляризації сегнетоелектрика ( $+P_c$  і  $-P_c$ ) у сегнетоелектричних кристалах можуть тривалий час зберігатися, забезпечуючи тим самим у запам'ятовувальних пристроях ЕОМ запис і збереження інформації за двійковим кодом. Наприклад, імпульс позитивної поляризації орієнтує домени і спричиняє залишкову поляризацію, яка приблизно дорівнює  $+P_c$ . Наступний додатний «зчитувальний імпульс» у цьому разі не приводить до переполяризації, і струм через сегнетоелектричний елемент пам'яті виявиться дуже малим. Якщо ж був «записаний» від'ємний імпульс, то під час зчитування відбувається переполяризація – стрибок поляризації від  $-P_c$  до  $+P_c$ , що зумовлює імпульс електричного струму через сегнетоелектричний конденсатор. Аналогічно сегнетоелектрична плівка може керувати струмом каналного транзистора, якщо сегнетоелектрик використовується як «підзатворний» діелектрик (його напиляють у процесі виготовлення мікросхеми).

Діелектрична проникність характеризується відношенням поляризації до поля:  $\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E$ . Для сегнетоелектриків  $\epsilon \gg 1$ , тому  $\epsilon \approx P/\epsilon_0 E$ , де  $P = P_{\text{інд}} + P_{\text{ор}}$  ( $P_{\text{інд}}$  – індукована поляризація;  $P_{\text{ор}}$  – орієнтаційна (домenna) поляризація). Як видно з рис. 9.13, б, у зоні стрибків поляризації залежність  $\epsilon(E)$  проходить через гострі максимуми за напруженостей  $-E_k$  і  $+E_k$ . Таким чином, за період зміни синусоїдної напруги ємність сегнетоелектричного конденсатора двічі проходить через пікові значення, унаслідок чого струм, що проходить через нелінійний конденсатор, має різко несинусоїдну форму (рис. 9.13, в).

Усереднюючи  $\epsilon$  за період зміни електричної напруги, одержимо **ефективну** діелектричну проникність  $\epsilon_{\text{еф}}$ , залежність якої від ефективного значення напруженості поля характеризується кривою з максимумом (рис. 9.13, г), більш пологим, ніж максимум миттєвих значень  $\epsilon$  на



рис. 9.13, б. На ділянці 1 залежності  $\epsilon_{\text{эф}}(E)$  у слабких електричних полях нелінійності майже немає, оскільки цієї напруженості недостатньо, щоб спричинити доменну переполяризацію, і діелектрична проникність визначається  $P_{\text{інд}}$ . На ділянці 2  $\epsilon_{\text{эф}}$  різко підвищується, тому що до  $P_{\text{інд}}$  додається  $P_{\text{ор}}$ . У сильному полі, коли майже всі домени беруть участь у переполяризації, залежність  $\epsilon_{\text{эф}}(E)$  досягає максимуму на ділянці 3. Потім на ділянці 4 діелектрична проникність знижується, оскільки внесок  $P_{\text{інд}}$  незначний,  $P_{\text{ор}}$  уже не зростає, а напруженість поля  $E$  продовжує наростати.

Унаслідок дуже великої зміни  $\epsilon_{\text{эф}}(E)$  ефективну нелінійність сегнетоелектриків недоцільно описувати рядами (9.17) – (9.19). На практиці ця доменна нелінійність описується коефіцієнтом  $K_{\text{эф}} = \epsilon_{\text{макс}}/\epsilon_{\text{поч}}$ . У нелінійних конденсаторах – *варикондах* – значення коефіцієнта ефективної нелінійності досягає 20. Ефективну нелінійність варикондів використовують у пристроях множення частоти (виділяються вищі гармоніки струму) для підвищення контрастності зображення – у фотолюмінісцентних екранах, в обмежниках напруги (де ємність різко зростає з напругою і її опір змінному струмові знижується).

Крім ефективної нелінійності, у варикондах існує (і використовуються в радіотехнічних пристроях) також реверсивна нелінійність – зміна  $\epsilon_r$  у змінному полі під дією прикладеного одночасно керувального електричного зміщення  $E_k$  (див. рис. 9.13, д). Керувальне поле  $E_k$  «жорстко» орієнтує домени і виключає їх з переполяризації, унаслідок чого  $\epsilon_r$  знижується, досягаючи насичення  $\epsilon_{\text{нас}}$ . У варикондах коефіцієнт реверсивної нелінійності, тобто відношення початкової діелектричної проникності до діелектричної проникності в режимі насичення,  $K_r = \epsilon_{\text{поч}}/\epsilon_{\text{нас}}$  досягає 10. Реверсивну нелінійність використовують для електричного керування ємністю сегнетоконденсатора. Ефективність такої перебудови істотно зростає, якщо конденсатор увімкнено в резонансний контур. Залежність  $\epsilon_r(E_k)$  можна застосовувати, наприклад, для амплітудної модуляції високочастотного сигналу (рис. 9.13, е). Щоб модуляційна характеристика була лінійною, крім керувального змінного поля доцільно прикласти постійне електричне поле зміщення  $E_{\text{зм}}$  (рис. 9.13, д).

Реверсивну нелінійність на відміну від ефективної можна використовувати в більш широкому діапазоні частот, якщо напруга високочастотного сигналу невелика. У цьому разі керувальне поле зумовлює анізотропію  $\epsilon$ , а також ефект насичення поляризації. Для застосування неполярної (параелектричної) фази реверсивну нелінійність можна використовувати й у НВЧ-діапазоні.

### 9.4.3. Нелінійність параелектриків

До них належать нелінійні діелектрики, діелектрична проникність яких змінюється за законом Кюрі – Вейса. Звичайно параелектриками є сегнетоелектрики вище від точки Кюрі, а також близькі до них речовини ( $\text{SrTiO}_3$ ), що за низьких температур не переходять у полярну фазу внаслідок квантових ефектів.

Доменів вище від точки Кюрі немає, тому високочастотні діелектричні втрати (які в сегнетоелектриках зумовлені доменами) у параелектриках порівняно невеликі. Тому параелектрики можна використовувати як нелінійні діелектрики аж до частот  $10^8$ – $10^{11}$  Гц. Діелектрична проникність параелектриків залежить як від температури, так і від електричної напруженості:

$$\varepsilon(T) \approx \frac{C}{T - \theta}; \quad (9.20)$$

$$\varepsilon(E) \approx \frac{\varepsilon(T)}{\sqrt[3]{1 + 3\beta\varepsilon_0^3\varepsilon^3(T)E^2}}, \quad (9.21)$$

де  $C$  – постійна Кюрі – Вейса;  $\theta$  – температура Кюрі – Вейса. Вираз (9.21) для подальшого аналізу доцільно подати у вигляді швидкозбіжного ряду:

$$\varepsilon(T, E) \approx \frac{C}{T - \theta} - \frac{K}{3} \frac{C^4 E^2}{(T - \theta)^4} + \frac{2}{9} K^2 \frac{C^7 E^4}{(T - \theta)^7}, \quad (9.22)$$

де  $K = 3\beta\varepsilon_0^3$ ;  $\beta$  – коефіцієнт у розкладанні Ландау. Визначимо з рівняння (9.22)  $TK\varepsilon$  і  $N$ :

$$TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx -\frac{1}{T - \theta} + \frac{KC^3}{(T - \theta)^4} E^2 - \frac{K^2 C^6}{(T - \theta)^7} E^4;$$

$$N = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \approx -\frac{2}{3} \frac{KC^3}{(T - \theta)^3} E + \frac{2}{3} \frac{K^2 C^6}{(T - \theta)^6} E^3.$$

Отримані співвідношення ілюструє графічно рис. 9.14. При цьому видно, що величина  $TK\varepsilon$  залежить від електричного поля, а нелінійність  $N$  – від температури. За деякої температури нелінійність виявляється максимальною, що становить великий інтерес у зв'язку з вибором робочих режимів НВЧ варикондів для їх використання в технічних пристроях. Визначимо з останнього виразу напруженість поля  $E_{\max}$ , за якої нелінійність максимальна:

$$E_{\max}^2 = \frac{(T - \theta)^3}{3KC^3}.$$

Цей параметр характеризує параелектричну «жорсткість» нелінійного матеріалу і визначає вибір робочої електричної напруги. На практиці прагнуть до зниження цієї напруги. Це пов'язано як з вимогою підвищення надійності пристрою (робоча напруга має бути істотно нижчою від напруги електричного пробую), так і з вимогами зниження керувальних потужностей (які зумовлюють нагрівання нелінійного діелектрика). Завдяки малій інерційності керування, високій радіаційній стійкості та стійкості до перевантажень НВЧ вариконди досить перспективні для застосування як параметричні підсилювачі, модулятори сигналів НВЧ, фазообертачі і т. ін.

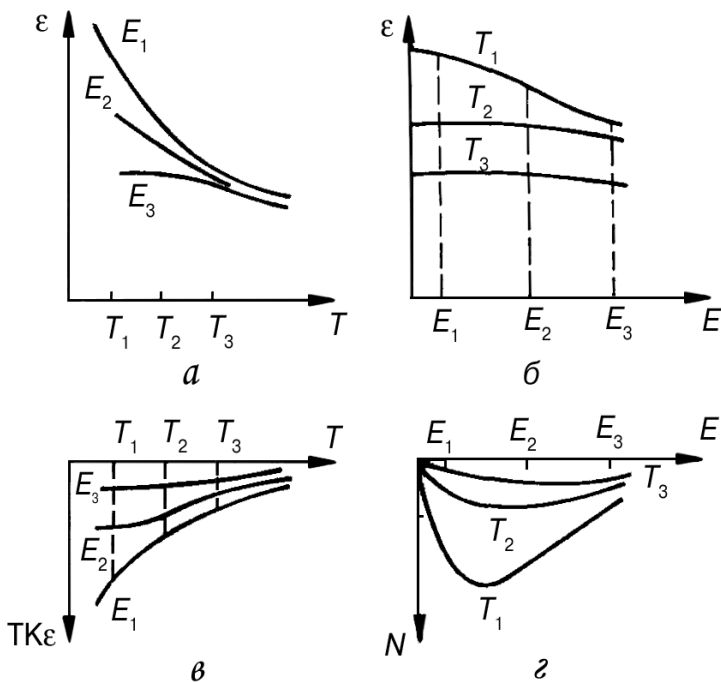


Рис. 9.14. Основні властивості параелектриків: а, б – залежності  $\epsilon$  від температури і напруженості поля; в – зміна  $TK\epsilon$  з температурою; г – зміна нелінійності  $N$  з напруженістю поля

Для криогенних (гелієвих) температур найбільш перспективний – танталат калію, що має за гелієвих температур досить низький рівень діелектричних утрат, а за азотних температур – титанат стронцію. Якщо температури нормальні, використовують вариконди типів  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  і  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ . Для практичних застосувань сегнетоелектриків у разі надвисоких частот бажано, щоб величина і температурна залежність  $\epsilon$  були найменшими, а нелінійність – найбільшою. Однак з наведених співвідношень випливає, що нелінійність пропорційна кубу діелектричної проникності, а поле, у якому нелінійність максимальна, зростає з віддаленням від точки Кюрі – Вейса як  $(T - \theta)^{3/2}$ . Тому різні технічні вимоги, пропоновані до діелектриків НВЧ (термостабільність, нелінійність і мала величина  $\epsilon$ ), важко задовольнити, проте можливо.

Нелінійні сегнетоелементи НВЧ виготовляють у вигляді тонких плівок, нанесених на підкладку з діелектрика високої теплопровідності ( $\text{BeO}$  або  $\text{MgO}$ ). Різні коефіцієнти теплового розширення підкладки і плівки приводять до виникнення в останньої механічного напруження, унаслідок чого величина  $\epsilon$  знижується, а залежність  $\epsilon(T)$  сильно розмивається. Крім того, у плівці робочі електричні напруги знижуються, а пробивна напруженість підвищується. Забезпечення підкладкою належного тепловідведення запобігає перегріванню нелінійної НВЧ плівки, у якій густина енергії може досягати великого значення.

## 9.5. Застосування сегнетоелектричних плівок

В останні роки відзначається підвищений інтерес до сегнетоелектричних плівок, що набули застосування в багатьох галузях електроніки і приладобудування. Значний прогрес досягнуто у вивченні фізичних властивостей сегнетоплівок і технології їх нанесення.

У мікроелектроніці застосування сегнетоелектричних плівок стає дедалі більше поширеним. Основні застосування сегнетоелектричних плівок класифіковано на рис. 9.15. Серед сучасних застосувань цих активних діелектриків доцільно виокремити три особливо актуальні напрями:

- тонкі сегнетоелектричні плівки, монолітно з'єднані («інтегровані») з напівпровідниками;
- мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актуатори;
- компоненти НВЧ на основі активних діелектриків.

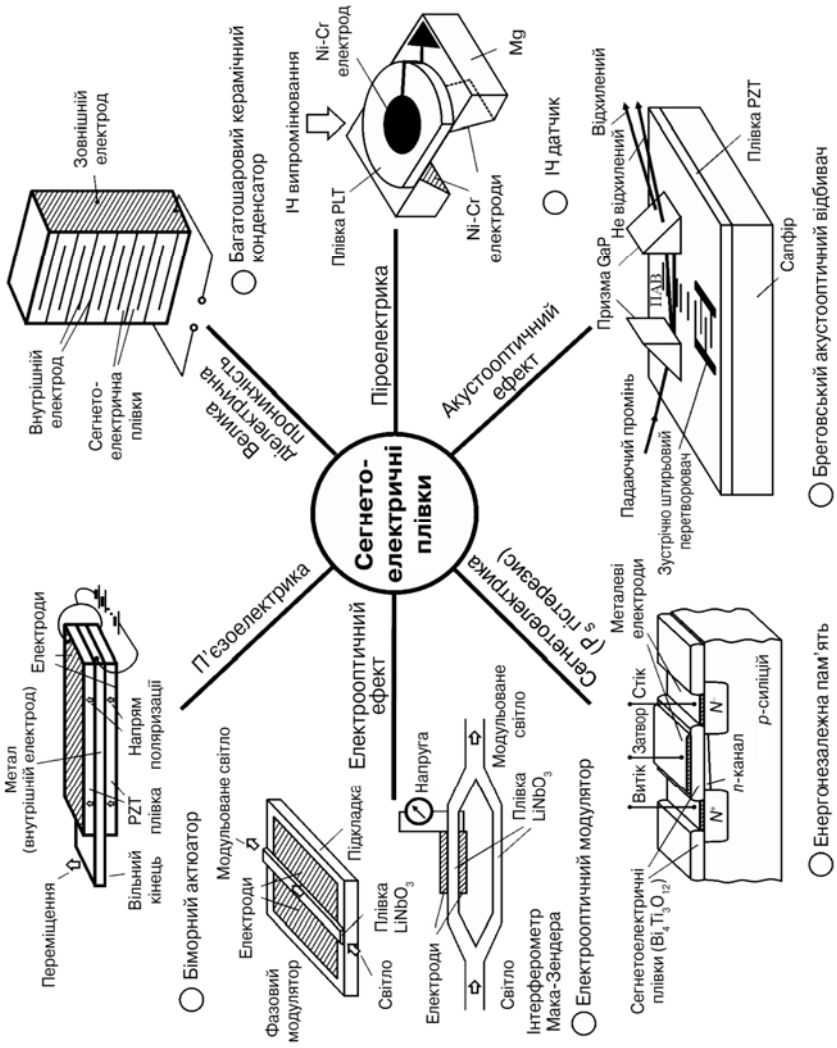


Рис. 9.15. Основні застосування сегнетоелектричних плівки

### 9.5.1. Технологія одержання сегнетоелектричних плівок

Розроблено багато методів нанесення сегнетоелектричних плівок, застосовуваних залежно від технологічних можливостей лабораторії або підприємства. Технологія сегнетоплівок має забезпечувати сумісність з іншими мікроелектронними технологіями для можливості виготовлення інтегрованих пристроїв у єдиному технологічному циклі. Ці методи можна класифікувати за принципом процесів нарощування плівки – на *фізичне випаровування* мішені з *іонним бомбардуванням підкладки* і *хімічне нанесення* плівки на підкладку *без іонного бомбардування*. Властивості плівок, отриманих цими двома способами, можуть істотно розрізнятися, тому вибір способу одержання плівки важливий для конкретного технічного застосування.

Процес нарощування плівок *фізичним випаром* з бомбардуванням низькоенергетичними іонами містить у собі:

- магнетронне розпилення, застосовуване для плівок  $BT = BaTiO_3$ ,  $PT = PbTiO_3$ ,  $BST = (Ba,Sr)TiO_3$ ,  $PZT = (Pb,Zr)TiO_3$  та ін.;
- напилювання плівок іонними пучками, наприклад, застосовуване для плівок  $PZT$ ,  $KNbO_3$ ,  $PZ = PbZrO_3$ ;
- абляція з використанням ексимерного лазера – для плівок  $Bi = Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $PZT$ ,  $PG = Pb_3Ge_3O_{11}$ ,  $SBT = SrBi_2Ta_2O_9$ ,  $BT$ ;
- використання для напилювання електронного циклотронного резонансу (ECR), плівок  $Bi$ ,  $PZT$ ,  $PG$ ;
- плазменний хімічний випар (PECVD), актуальний для плівок  $PT$ ,  $BT$ ,  $PZ$ .

Процеси *хімічного нанесення* плівок без бомбардування містять у собі:

- метод золь-гель, використовуваний для одержання плівок  $PT$ ,  $PZT$ ,  $BST$ ,  $SBT$ ;
- металоорганічне нанесення плівки (MOD), застосовуване для сполук  $PT$ ,  $PZT$ ,  $LiNbO_3$ ;
- термічне й електронно-променеве випаровування мішені для плівок  $PG$ ,  $SbSI$ ,  $PZT$ ,  $BT$ ;
- хімічне випаровування (CVD), плівки  $PT$ ,  $PZT$ ,  $BST$ ,  $BiT$ ;
- металоорганічний хімічний випар (MOCVD) для  $PT$ ,  $PZT$ ,  $BST$ ,  $BiT$ ;
- молекулярнопроменева епітаксія (MBE) для плівок  $BaMgF$ .

Спосіб нанесення плівки багато в чому визначає її властивості. Наприклад, методи, що використовують бомбардування підкладки, ефективні для одержання динамічної (DRAM) пам'яті, але призводять до швидкої деградації властивостей отриманої плівки в разі її застосування в FeRAM

пам'яті ЕОМ.

### 9.5.2. Сегнетоелектричні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ

Із того часу, як було знайдено технологічну можливість поєднувати сегнетоплівки з напівпровідниковими процесорами в одну монолітну структуру, такі плівки (п'єзо-, піро- і сегнетоелектричні; епітаксialні та полікристалічні, полімерні тощо) почали застосовувати незвичайно швидкими темпами. Розроблення таких *інтегрованих* сегнетонапівпровідникових пристроїв – новий напрям у мікроелектроніці: у цих системах активні діелектрики виявляють багатофункціональні властивості, що істотно розширюють можливості мікроелектронних процесорів. Водночас з'єднані із сегнетоплівками напівпровідникові мікросхеми забезпечують в інтегрованих структурах високу щільність елементів, одночасно здійснюючи підсилювальні, генераторні та логічні функції.

Із багатьох застосувань сегнетоплівок варто виокремити найбільш найважливіший напрям, що активно розвивається, – сегнетоелектричні пристрої пам'яті ЕОМ. Сегнетоелектричні плівки використовують, поперше, у компонентах DRAM – «динамічної пам'яті з довільною вибіркою», а по-друге, у FeRAM – довгострокової «холодної» пам'яті ЕОМ, також «з довільною вибіркою».

У першому випадку (DRAM) використовують властивість сегнетоелектричних матеріалів мати високу діелектричну проникність. Це потрібно для того, щоб замінити в ІМС звичайні конденсатори нагромадження заряду, традиційно виготовлені на плівці  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon \approx 4$ ) або плівці  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\epsilon \approx 6$ ), на сегнетоелектричну плівку ( $\epsilon \approx 400$ ). У такому разі приблизно в 100 разів знижується площа нагромаджувальних конденсаторів (і відповідно в 100 разів зменшуються габарити мікросхеми). У стільки ж разів підвищується швидкодія пристроїв пам'яті, дозволяючи сучасним комп'ютерам працювати на гігагерцевих частотах.

У другому випадку (FeRAM) використовують діелектричний гістерезис сегнетоелектрика: два можливі напрями спонтанної поляризації (подібно до двох напрямів намагнічування у феромагнетиках).

Сегнетоплівка, поміщена під затворам польового транзистора, служить для запису біта інформації. Залежно від напрямку спонтанної поляризації в плівці вона «закриває» або «відкриває» канал польового транзистора – відповідно до полярності записаного в плівці електричного імпульсу (рис. 9.16). Із застосуванням FeRAM магнітний запис, традиційно застосовуваний в комп'ютерах (з обов'язковим застосуванням механічних пристроїв, таких як дисковод або вінчестер), стає непотрібним – записа-

ний в підзатворному сегнетоконденсаторі напрям спонтанної поляризації зберігається тривалий час за вимкненого живлення комп'ютера. Натепер мікросхеми сегнетопам'яті – комерційний продукт.

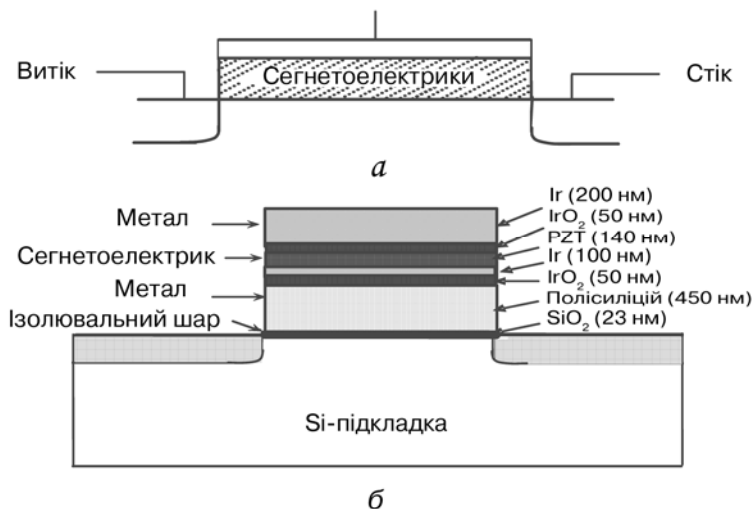


Рис. 9.16. Польовий транзистор із сегнетоелектричним затвором:  
*а* – принципова схема; *б* – практична реалізація

Отже, уже в багатьох пристроях використовуються унікальні можливості як «активних» тонких плівок, так й інтегрованих мікроелектронних схем. Про зростаючий інтерес до інтегрованих пристроїв свідчать видання нових спеціалізованих наукових журналів у цій галузі науки і техніки, наприклад журналу «Integrated ferroelectrics» (США), та проведення щорічних спеціальних міжнародних конференцій: у квітні 2007 р. у Китаї проводилася вже XVIII міжнародна конференція «Інтегровані плівки».

### 9.5.3. Паралеелектричні плівки для керування пристроїв НВЧ

Можливість керування електричним полем ( $E$ ) діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) у діапазоні НВЧ для створення електрично керуваних пристроїв обговорюється в літературі вже близько 40 років. У цій галузі отримано багато позитивних результатів й реалізовано різні пристрої, що не вийшли, проте, за рамки лабораторних макетів. Тільки в останні



роки технологія тонких сегнетоелектричних плівок стала настільки розвиненою, що з'явилася реальна змога виробляти прилади НВЧ, конкурентоспроможні порівняно з напівпровідниковими і феромагнітними приладами НВЧ, що випускаються промисловістю.

Для застосування в техніці НВЧ перспективні тільки сегнетоелектрики з ФП типу зміщення, причому вони мають бути регулярними твердими розчинами і використовуватися вище від точки Кюрі – тобто у параелектричній області. Нижче від точки Кюрі (у сегнетоелектричній області) діелектричні втрати на НВЧ різко підвищуються через полідоменну структуру, а в разі використання сегнетоелектриків з розмитим ФП великий внесок у діелектричні втрати робить діелектрична релаксація, що відбувається в розупорядкованій структурі цих сегнетоелектриків. Винятком є діелектрики з електронною релаксацією, у яких втрати істотно виявляються тільки на міліметрових хвилях; але для керування величиною  $\varepsilon$  у таких діелектриках потрібні дуже високі напруженості поля  $E$ .

Для «безінерційного» керування перспективні параелектричні плівки, товщина яких 0,3–1  $\mu\text{m}$ , величина  $\varepsilon = 300\text{--}1000$ , нанесені на діелектричну підкладку з  $\varepsilon_n \approx 10$ . Ці плівки можна використовувати для одержання електричних конденсаторів як звичайних, плоскорівнобіжних, так і для планарних конденсаторів. Електроди на планарні конденсатори наносять у вигляді гребінкової структури тільки з одного боку плівки. Для застосування в діапазоні НВЧ розміри цих конденсаторів становлять мікрметри.

Типову характеристику  $\varepsilon(E)$ , використовувану в плівкових пристроях НВЧ, показано на рис. 9.17. Теоретичні розрахунки показують, що величина  $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$  – «керованість» параелектриків зовнішнім електричним полем зміщення – тим більша, чим більша величина  $\varepsilon$ . Нелінійність різко зростає зі збільшенням діелектричної проникності:  $N = \varepsilon^{-1} d\varepsilon/dE \sim \varepsilon^3$ . Однак за великої величини  $\varepsilon$  менша й термостабільність пристрою. Більше того, його складніше погодити із НВЧ трактом, у якому діелектрична проникність інших компонентів невелика.

Зазвичай, чим тонша параелектрична плівка, тим менші величини  $\varepsilon$  і діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$ , а також керованість  $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$ . Істотне зниження НВЧ втрат спостерігається в епітаксialьних плівках BST або SPT через «жорсткий» вплив підкладки на властивості плівки (як таку використовують найчастіше монокристал MgO). Отже, є значні технологічні можливості для прийняття компромісних технічних рішень для виготовлення плівки та пристроїв на ній.

У більшості експериментальних робіт як параелектрики для приготування параелектричних плівок використовують «твердий керамічний

розчин» BST = (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. Однак BST, навіть використовуваний вище від точки Кюрі, має на НВЧ значні діелектричні втрати, оскільки вхідний у BST основний компонент (BaTiO<sub>3</sub>) характеризується дуже високим загасанням «м'якого» фону, що визначає сегнетоелектричний ФП. На величині втрат (tgδ) BST цей механізм помітно позначається вже на сантиметрових хвилях, але втрати в BST особливо підвищуються під час переходу до міліметрових хвиль. Як показали дослідження, найперспективніший для застосування на НВЧ – твердий розчин (Sr, Pb)TiO<sub>3</sub> = SPT. Обидва компоненти SPT характеризуються низьким загасальним «м'яким фоном» і роблять порівняно малий внесок у втрати НВЧ.

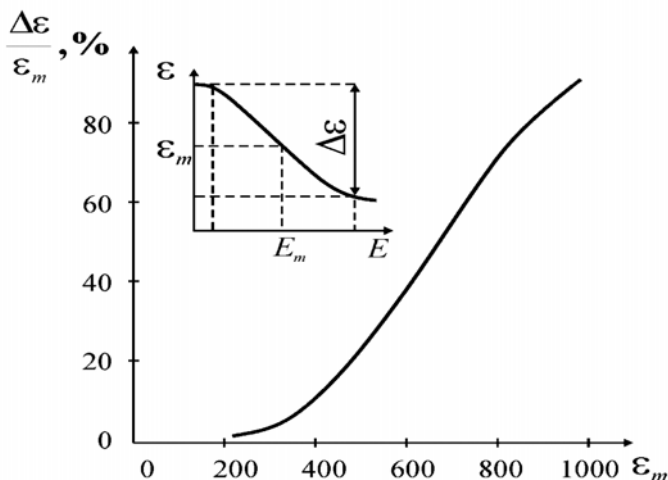


Рис. 9.17. Електрична керуваність діелектричною проникністю параелектричних плівок; відносний параметр  $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$  для плівок BST:  $\varepsilon_m$  – робоча точка фазової модуляції

Для узгодження імпедансу пристрою зі НВЧ трактом величину  $\varepsilon_{сф}$  у плівковому фазообертачі можна знижувати на порядок належним вибором ширини і розташуванням електродів, оскільки плівка – лише один із трьох діелектриків, у яких поширюється хвиля НВЧ (впливає також і підкладка, і повітря над НВЧ лінією).

Фазообертач, реалізований на копланарній НВЧ лінії з використанням параелектричної плівки, схематично показано на рис. 9.18. Плівка покриває всю поверхню підкладки, як це показано у верхній частині рисунка. Копланарна лінія складається з двох бічних електродів (заземлених) і центрального електрода. Для зниження керуваної напруги ці електроди в «активній області» (active area) наближуються до відстані близько десяти мікронів. Геометрію розширюваних областей (праворуч

і ліворуч від активної області, *matching transformer*) розраховано так, щоб забезпечити узгодження низкоомної активної області зі стандартним імпедансом компланарної лінії.

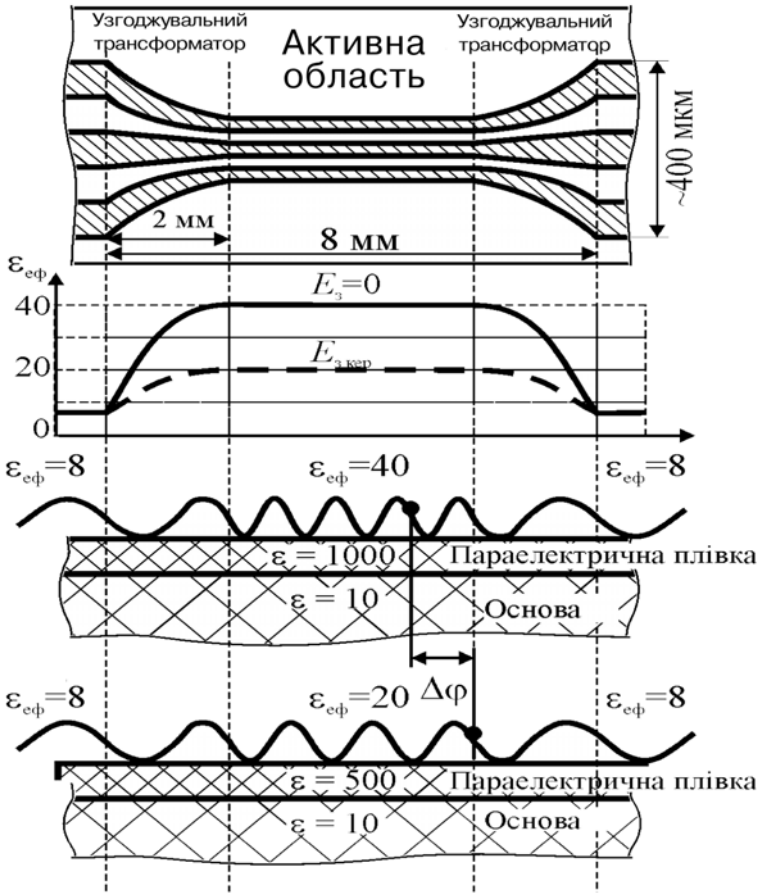


Рис. 9.18. Принцип дії планарного фазообертача, що використовує параелектричну плівку, нанесену на поверхню монокристала оксиду магнію: активна область – створення фазового зрушення; узгоджувальний трансформатор, потрібний для узгодження імпедансів; основа – підкладка з оксиду магнію

У середній частині рисунка показано ефективні значення діелектричної проникності, що визначають хвильовий опір НВЧ лінії. У тій частині підкладки ( $\epsilon_{\text{п}} = 10$ ), де немає плівки, ефективна діелектрична проникність знижена до  $\epsilon_{\text{эф}} \approx 8$  за рахунок повітря над лінією. У тому місці, де нанесено плівку з  $\epsilon = 1000$ , за ра-

хунок впливу і повітря, і підкладки  $\epsilon_{\text{эф}} \approx 40$ . На рисунку символічно показано НВЧ хвилю, довжина якої істотно скорочується в активній області в  $\sqrt{\epsilon_{\text{эф}}}$  разів.

З увімкненням керувальної напруги значення діелектричної проникності самої плівки знижується до  $\epsilon = 500$ , при цьому  $\epsilon_{\text{эф}} \approx 20$ . «Електрична довжина» активної ділянки скорочується, оскільки на ній міститься менше довжин хвиль, як показано на рис. 9.18. Така природа виникнення зсуву фази електрично керованого фазообертача.

Крім фазообертачів, параелектричні плівки можна застосовувати в керованих НВЧ фільтрах і перебудованих генераторах.

#### **9.5.4. Піроелектричні плівки для теплових сенсорів**

Близько 30 років тому піроелектрики й сегнетоелектрики почали застосовувати в електроніці як унікально чутливі неохолоджувані датчики температури (термосенсори) і в інфрачервоних детекторах теплового випромінювання. Піроелектричні приймачі теплового й електромагнітного випромінювань мають високу чутливість і, на відміну від напівпровідникових приймачів, не мають потреби в спеціальному охолодженні. Піросенсори вирізняються низьким коефіцієнтом шумів і досить широким спектральним діапазон – можливістю індикації випромінювань, власна частота яких становить  $10^9$ – $10^{20}$  Гц (від сантиметрових хвиль до рентгєнівських і навіть гамма-променів). Унаслідок особливостей пірофекту (електричної компенсації внутрішньої поляризації, що змінюється з підвищенням температури) піросенсори реагують тільки на змінну частину потоку випромінювання, причому швидкість зміни цього потоку (його модуляція) може досягати  $10^6$  Гц. У великих межах може змінюватися і діапазон реєстрованих потужностей випромінювання – від  $10^{-9}$  до  $10^9$  Вт. Можна вимірювати також параметри коротких потужних імпульсів випромінювань тривалістю  $10^{-5}$ – $10^{-11}$  с.

За піроелектричного ефекту тепла енергія безпосередньо перетворюється в електричну енергію через зміну власної поляризації діелектриків під час їх нагрівання або охолодження. Інакше кажучи, піроелектрик являє собою твердотільний перетворювач енергії. Таке перетворення енергії у твердому тілі можливе тільки в тому разі, якщо діелектрик (кристал, полікристал або полімер) електрично поляризований. Без зовнішніх впливів ця поляризація ніяк не виявляється, оскільки за незмінної температури «власна» (спонтанна) поляризованість зазвичай цілком скомпєнована електричними зарядами, що осідають на поверхні полярного діелектрика або на електродах.

Усі сегнетоелектрики потенційно є піроелектриками, бо вони

спонтанно поляризовані. Для застосування сегнетоелектричної плівки (кераміки) як піроелектричний елемент вона має бути монодоменизованою. Інакше через безліч по-різному орієнтованих доменів у плівці відбувається взаємна компенсація піроелектричного відгуку різних доменів. Сегнетокераміка монодоменизується різними способами, включаючи температурну поляризацію (аналогічну поляризації п'єзокераміки). Крім того, піроелементи мають бути тонкими – натепер це сегнетоплівки завтовшки частки мікрометра.

Піроелемент, на відміну від напівпровідникових інфрачервоних датчиків температури, – це неселективний приймач випромінювання, що реагує на будь-який спектр випромінювання. Важливо тільки, щоб випромінювання поглиналося і перетворювалося в теплоту, що змінює температуру піроелектрика. Тому піроелементи виконують у вигляді *тонких шарів* кристала (або поляризованої кераміки, або полярного полімеру), покритих поглинальним шаром (зазвичай золотою чорністю).

Матричні піропристрої дозволяють досліджувати просторовий розподіл випромінювань. Спочатку були розроблені гібридні інтегральні піроелектричні матриці, у яких від 10 до 80 тисяч надмініатюрних піроелементів розміщено на одній силіцієвій пластині процесора. Кожен елементарний піроелемент з'єднаний зі входом інтегрального транзистора так, що пластинка  $1,5 \times 1,5$  см<sup>2</sup> являє собою твердотільний ІЧ відикон (телевізійний приймач). Ці неохолоджувані приймачі мають дуже велику чутливість, що зростає як корінь квадратний від кількості елементів, і здатні розрізняти температурний рельєф 0,2 °С.

Ключовим питанням «цілком інтегральної» піроелектричної матриці є забезпечення єдиного напрямку спонтанної поляризації в полікристалічній плівці. Оскільки забезпечення поляризувального поля ззовні – спеціальне технічне завдання, то метод нарощування такої пірочутливої плівки має забезпечувати її самополяризацію.

Один з таких методів був розроблений порівняно давно для плівок титанату свинцю із застосуванням підкладки з орієнтованого кристала (100)-Mg із платиновим (Pt) електродом. Бажано, щоб сучасна мікротехнологія ґрунтувалася саме на кристалі силіцію, тим більше, що в такому випадку в єдиному технологічному циклі на силіції виготовляють не тільки піросенсорну плівкову матрицю, але також посилювальні транзистори, як на рис. 9.19.

Із цієї метою недавно було розроблено технологію нарощування плівки титанату-цирконату свинцю (з перевагою титанату свинцю), що здатна самополяризуватися. При цьому на силіцій, вкритий захисним оксидом SiO<sub>2</sub>, попередньо наноситься підшар титану, а потім уже шар платини. Структура має вигляд Si/Si<sub>2</sub>/Ti/Pt/(PbTiZr<sub>3</sub>)/Au (де Au – верхній

золотий електрод). У цьому разі за високої температури нарощування плівки спочатку відбувається часткова дифузія титану крізь платину. Це забезпечує попереднє зростання на платині орієнтованих кисневих октаедрів  $\text{TiO}_6$ . Як наслідок піроактивна плівка  $\text{PbTiZrO}_3$  нарощується з орієнтованою в напрямі  $[111]$  структурою (типу «рідвяної ялинки»). Структура піроплівки виявляється «самополяризованою», і сенсор не має потреби в зовнішній поляризації.

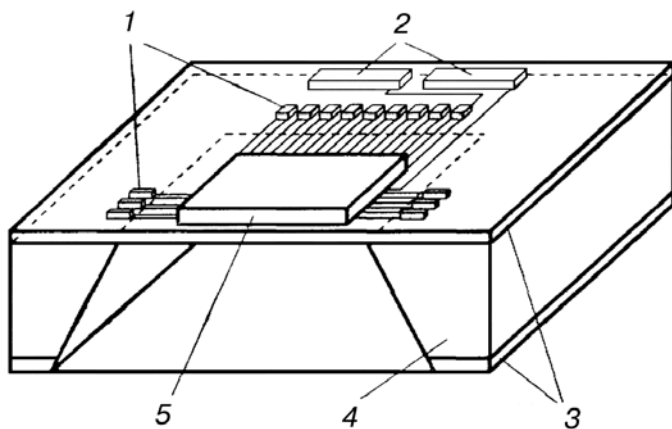


Рис. 9.19. Мікроелектронний матричний сенсор на силіцієвій основі: 1 – контакти; 2 – сполучні контакти; 3 – мембрани; 4 – силіцій; 5 – шар, що поглинає ІЧ

Піроелектричні матриці, отримані за такою «цілком інтегральною» технологією, в сотні разів дешевші, ніж відомі раніше матриці, одержувані за «гібридною інтегральною» технологією. Є підстави очікувати швидкого розвитку цього технологічного напрямку завдяки досягненню потрібної телевізійної здатності за дискримінації різниці температур менших за  $0,1\text{K}$ , безконтактного дистанційного вимірювання і можливості роботи піроелектричної мішені в широкому інтервалі температур без потрібного для звичайних приймачів ІЧ випромінювання криогенного режиму для зниження власних шумів.

Отже, стисло розглянуто перспективи застосування сегнетоелектричних плівок в електроніці та прецизійній мікромеханіці. За обсягом промислового застосування сегнетоплівок найбільш використовувані малогабаритні (монолітні) плівкові конденсатори, а також п'єзоелектричні та піроелектричні пристрої, за ними – напівпровідні сегнетоплівки з позитивним термічним коефіцієнтом опору – позистори. Однак найперспективніші – інтегровані пристрої сегнетоелектричної пам'яті ЕОМ, а також плівкові електрооптичні пристрої та керовані пристрої НВЧ.

## 10. Надвисокочастотні діелектрики

Діелектрики застосовують у техніці НВЧ як конструкційні матеріали, а також як середовища для передавання сигналів НВЧ і їх перетворення (фільтрація, модуляція, детектування і т. ін.). У техніці НВЧ набули застосування найрізноманітніші діелектрики – кераміка, кристали, ситали, полімери і композити.

Часто потрібні «радіопрозорі» матеріали з дуже низькими діелектричними втратами і здебільшого з низькою діелектричною проникністю. Такі, наприклад, композити НВЧ типу «кераміка – повітря» (пінокераміка), що залежно від щільності мають діелектричну проникність  $\epsilon = 1,2\text{--}3$ , а також композити «полімер – повітря» (пінопласт НВЧ) з  $\epsilon = 1,05\text{--}1,3$ . Інколи (у військовій і космічній техніці) радіопрозорі матеріали НВЧ повинні мати підвищену діелектричну проникність ( $\epsilon = 5\text{--}10$ ) з низькими діелектричними втратами, високу механічну міцність і термостійкість понад  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Оскільки електромагнітні хвилі можуть поширюватися тільки в діелектриках, то застосуванню діелектричних матеріалів із самого початку розвитку техніки НВЧ приділяли велику вагу. У системах НВЧ для поширення сигналів зазвичай використовують металеві хвилеводи, заповнені повітрям ( $\epsilon \approx 1$ ) або іншими діелектриками. Власне *діелектричні хвилеводи* з  $\epsilon = 2\text{--}10$ , у яких електромагнітне поле зосереджено переважно всередині діелектрика, обмежено застосовують через випромінювання частини енергії. Однак діелектричні хвилеводи застосовують у міліметровому і субміліметровому діапазонах довжин хвиль, де металеві хвилеводи вже мають значні втрати.

Діелектричні матеріали широко використовують для виготовлення таких елементів НВЧ, як підкладки для мікросмугових ліній, електричні конденсатори, діелектричні резонатори, а також як елементи фазообертачів. Такі технічні застосування насамперед обходяться низькими втратами електромагнітної енергії і мають високу температурну стабільність властивостей діелектриків (сталість  $\epsilon$  у разі зміни температури).

Для сучасної мікроелектроніки НВЧ особливо значущі матеріали **високої діелектричної проникності**. Вони здебільшого також термостабільні і з малим поглинанням на НВЧ. В інших випадках першорядну значущість має електричне керування величиною  $\epsilon$  за невеликих діелектричних втрат тощо.

Сучасні та перспективні галузі застосування НВЧ діелектриків з високою  $\epsilon$  показано на рис. 10.1. Такі матеріали використовують як мініаторні конденсатори та як підкладки мікросхем НВЧ, знижуючи їх планарні габарити в  $\epsilon$  разів. Найбільшого поширення тепер набуло застосування НВЧ діелектриків як об'ємних діелектричних резонаторів, де вимоги  $\epsilon > 20$  і  $\text{tg } \delta < 0,001$  дуже важливі.

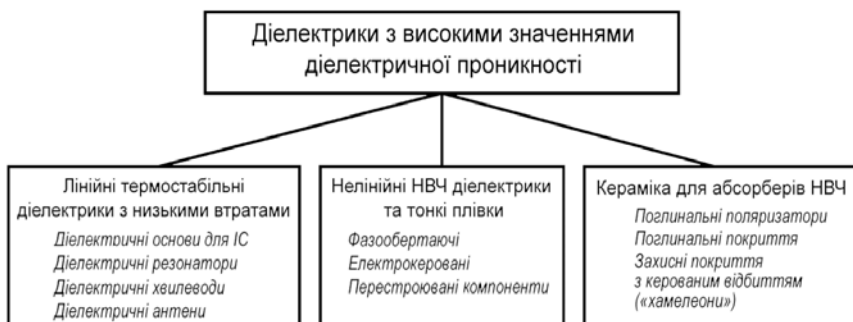


Рис.10.1. Галузі застосування НВЧ діелектриків з великою величиною  $\epsilon$

*Лінійні термостабільні діелектрики* – основний клас застосовуваних тепер діелектриків НВЧ з підвищеним значенням  $\epsilon$ . Їх використовують передусім як підкладки мікросхем НВЧ та діелектричні резонатори. Оптимізація вибору таких діелектриків НВЧ за величиною  $\epsilon$  визначається частотним діапазоном їх використання. Так, якщо на метрових і дециметрових хвилях потрібні діелектричні матеріали з діелектричною проникністю  $\epsilon = 300\text{--}100$ , то в діапазоні сантиметрових і міліметрових хвиль вона має становити  $\epsilon = 40\text{--}20$ .

Оскільки зовнішня термостабілізація для пристроїв НВЧ зазвичай небажана, то параметри застосовуваного діелектрика мають не змінюватися з підвищенням температури: вони повинні мати малий температурний коефіцієнт діелектричної проникності:  $\text{TK}\epsilon = \epsilon^{-1}d\epsilon/dT < 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Такі НВЧ діелектрики розглянуто в підрозділі 10.2, де їх порівнюють не тільки за величиною  $\epsilon$ , але й за величиною діелектричних утрат.

*Нелінійні діелектрики НВЧ* (з керованою діелектричною проникністю) інтенсивно досліджують у багатьох лабораторіях світу і їх тільки починають застосовувати в техніці. У цьому разі забезпечити термостабільність  $\epsilon$  і малі втрати майже неможливо.

*Поглиняльні матеріали («абсорбери»)* – це також об'єкт сучасних досліджень. Для них потрібною характеристикою є саме великі діелектричні втрати, здатні вже в тонких шарах (або в порошках) забезпечити майже повне загасання сигналів НВЧ.



### 10.1. Фізичні механізми, що визначають діелектричні властивості кристалів на надвисоких частотах

Вимога техніки НВЧ поєднати в одному й тому самому діелектричному матеріалі велику діелектричну проникність із термостабільністю ( $\text{TK}\epsilon \rightarrow 0$ ) за неодмінної умови малих НВЧ утрат, на перший погляд, фізично суперечлива. Справді, високе значення  $\epsilon$  без істотного поглинання діелектриком електричної енергії за частот 1–100 ГГц у кристалах і полікристалах можна реалізувати тільки за допомогою *малоінерційних механізмів* поляризації, а вони (за рідкісним винятком) не можуть забезпечити великої і незалежної від температури величини  $\epsilon$ . Такими механізмами поляризації можуть бути тільки оптична (електронна) й інфрачервона (фононна) поляризації. Інші механізми поляризації або не роблять істотного внеску в діелектричну проникність у НВЧ діапазоні ( $\epsilon_{\text{НВЧ}}$ ), або ж призводять до дисперсії  $\epsilon$ , що є причиною значних діелектричних втрат. Тому звичайний метод технологічного керування електричними властивостями твердих речовин (уведення домішок, регулювання концентрації дефектів) стосовно НВЧ діелектриків непридатний, оскільки підвищуються втрати (рис. 10.2).

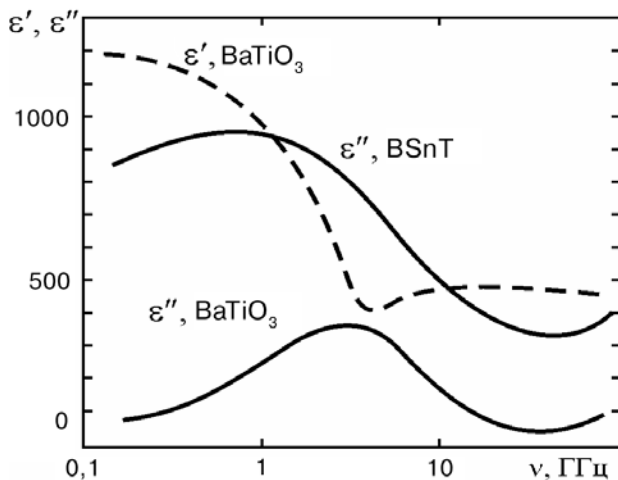


Рис. 10.2. Дисперсія діелектричної проникності в полікристалічних сегнетоелектри-

ках – у титанаті барію  $\text{BaTiO}_3$  (зниження  $\epsilon'$  і максимум  $\epsilon''$ ) та сегнетоелектричному твердому розчині  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3 = \text{BSnT}$  (показано тільки максимум поглинання  $\epsilon''$ )

Порівняння діелектричних внесків різних механізмів поляризації показано на рис. 10.3. *Оптична поляризація* спричиняється пружним зміщенням орбіт електронів (їх називають також електронною поляризацією). Будучи малоінерційним, цей механізм поляризації може забезпечити як дуже низькі НВЧ утрати, так і підвищену термостабільність (рис. 10.4, крива 1). Однак діелектричний внесок від оптичної поляризації порівняно малий (зазвичай  $\epsilon_{\text{опт}} < 6$ ). До застосованих у техніці НВЧ діелектриків з винятково оптичною (електронною) поляризацією належать тефлон ( $\epsilon = 2$ ) і полістирол ( $\epsilon = 2,5$ ). Кристали силіцію, використовувані як підкладки в мікроелектроніці НВЧ, також мають тільки електронну поляризацію ( $\epsilon = 11,5$ ).

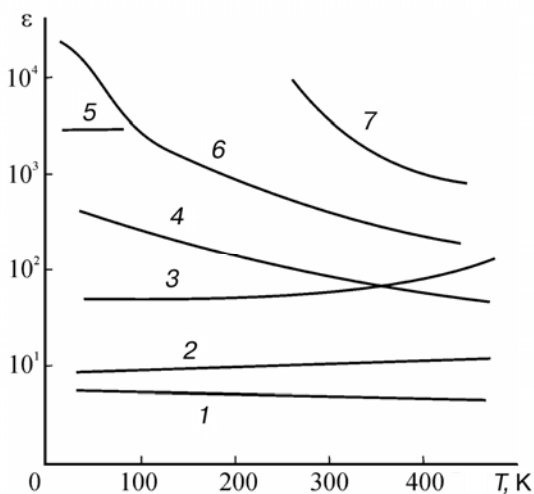


Рис. 10.3. Типова температурна залежність діелектричної проникності різних діелектриків: 1 – для оптичної поляризації; 2 – у випадку оптичної й інфрачервоної поляризації; 3 – для монодоменого сегнетоелектрика; 4 – у випадку «твердого» параелектрика типу  $\text{CaTiO}_3$ ; 5 – для кристала типу ТТФ-TCNQ; 6 – для «м'якого» параелектрика типу  $\text{SrTiO}_3$ ; 7 – для типового сегнетоелектрика в параелектричній фазі – на прикладі  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$

*Фононний (інфрачервоний)* механізм поляризації можливий тільки в іонних кристалах; це, наприклад, лужногалоїдні кристали. Іонна поляризація характерна для різних класів оксидів металів і халькогенідів. Напівпровідники класів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  – це також «частково іонні» кристали.

Іонна поляризація так само, як і електронна, зумовлює досить ни-

зкї НВЧ діелектричнї втрати за сприятливої термостабільності діелектричної проникності (рис. 10.3, крива 2). При цьому електронний внесок  $\epsilon_{\text{опт}}$  (з малим і *від'ємним* ТК $\epsilon$ ) частково компенсується іонним діелектричним внеском  $\epsilon_{\text{іч}}$  (з невеликим і *додатним* ТК $\epsilon$ ). Однак у більшості іонних кристалів сумарна діелектрична проникність виявляється недостатньо великою:  $\epsilon_{\text{НВЧ}} = \epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{іч}} = 6\text{--}12$ , тому серед простих іонних кристалів (лужногалоїдних) важко вказати речовини, перспективні для застосування у мікроелектроніці НВЧ.

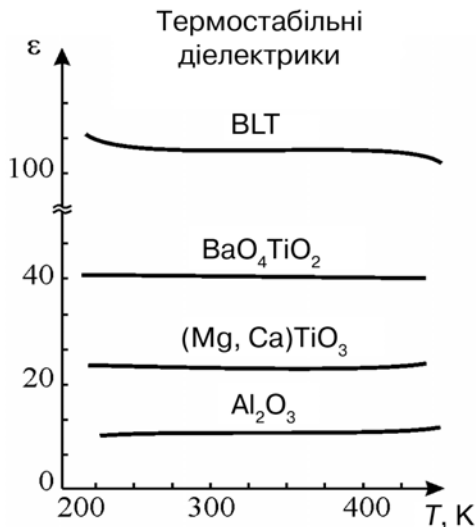


Рис. 10.4. Порівняння температурних характеристик деяких НВЧ діелектриків з підвищеною діелектричною проникністю

Це ж стосується і простих оксидів, і халькогенідів: їх значення  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  рідко перевищують значення 5–15. Відзначимо однак, що в деяких оксидах, наприклад в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термостабільність  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  порівняно висока (ТК $\epsilon < 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), хоча при цьому і  $\epsilon \sim 12$ . Але через малі втрати і високу теплопровідність такі діелектрики, як полікристалічний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (полікор) і монокристалічний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сапфір) широко застосовують у техніці НВЧ, але не в класі діелектриків з високою  $\epsilon$ .

Параметри НВЧ багатьох іонних кристалів (за винятком лужногалоїдних), більшість з яких мають підвищену діелектричну проникність, наведено в табл. 10.1. Серед кристалів складних оксидів є діелектрики з підвищеною  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  і малими діелектричними втратами. До таких речовин належать, по-перше, оксид вісмуту і близькі до нього сполуки –

сіленіти  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  та інші з  $\epsilon_{\text{НВЧ}} \sim 40$ , а по-друге, монокристали рідкісноземельних алюмінатів типу  $\text{LnAlO}_3$  (де  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) з  $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 20\text{--}30$ . Деякі з цих кристалів уже набули важливого застосування в техніці НВЧ, наприклад, як підкладки для компонентів НВЧ на основі високотемпературних надпровідників плівок.

Таблиця 10.1.

Параметри НВЧ кристалів з електронною й іонною поляризаціями за частоти 10 ГГц і температури 200 К

Кристал	$\epsilon$	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	Кристал	$\epsilon$	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
$\text{SiO}_2, \epsilon_c$	4,6	40	$\sim 1$	$\text{SmAlO}_3$	19	90	–
$\text{MgO}$	9,9	80	1,2	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	40	40	6
$\text{Al}_2\text{O}_3, \epsilon_c$	11,6	130	0,7	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	43	110	8
$\text{GaAs}$	13	180	2	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	44	40	4
$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$	16	180	2	$\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5, \epsilon_c$	50	100	10
$\text{TeO}_2, \epsilon_c$	24	50	5	$\text{TiO}_2$ брукіт $\epsilon_c$	66	– 50	$\sim 1$
$\text{TiCl}$	30	– 200	5	$\text{TiO}_2$ брукіт $\epsilon_a$	78	– 200	$\sim 1$
$\text{LaAlO}_3$	27	90	$\sim 1$	$\text{TiO}_2$ рутил $\epsilon_c$	150	– 1000	$\sim 1$
$\text{PrAlO}_3$	25	50	0,8	$\text{TiO}_2$ рутил $\epsilon_a$	80	– 400	0,5
$\text{NdAlO}_3$	22	70	0,5	$\text{BaTiO}_3$ гексагональний $\epsilon_a$	300	– 600	20
$\text{EuAlO}_3$	21	200	$\sim 1$	$\text{BaTiO}_3$ гексагональний $\epsilon_c$	70	– 50	5

Керамічні матеріали (нітриди, складні оксиди, табл. 10.2), як і монокристали, мають численні параметри НВЧ для поєднання  $\epsilon$  і втрат  $\text{tg } \delta$ . Однак серед них, як і серед монокристалів, немає матеріалів із задовільною термостабільністю властивостей.

Таблиця 10.2.

Параметри НВЧ деяких керамічних діелектриків

Кераміка	$\epsilon$	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	Кераміка	$\epsilon$	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
$\text{BN}$	7,5	400	20	$\text{BaTiO}_3$ , гекс.	75	– 70	6
$\text{AlN}$	8,5	300	30	$\text{PbTiO}_3$	70	200	150
$\text{MgTiO}_3$	16	100	$\sim 1$	$\text{PbZrO}_3$	90	150	10
$\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$	27	– 60	4	$\text{TiO}_2$	100	– 900	4
				$\text{CaTiO}_3$	150	– 1600	8

Як видно з табл. 10.3, найбільше значення  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  мають сегнетоелектрики, параелектрики і антисегнетоелектрики з ФП типу зміщення. У наведених прикладах є параелектрики  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CaTiO}_3$ , антисегнетоелектрики –  $\text{PbZrO}_3$ ; до сегнетоелектриків належить  $\text{PbTiO}_3$ . Зазвичай нижче від точки Кюрі в *полідоменних* кристалах сегнетоелектриків, і, тим більше, у полікри-

талах (кераміці) спостерігається сильна дисперсія  $\epsilon$ , зумовлена полідоменною структурою. Надвисокочастотну дисперсію  $\epsilon$  у титанаті барію показано на рис. 10.2. Діелектрична проникність на НВЧ знижується більше ніж у два рази, причому за частоти близько 3 ГГц у  $\text{BaTiO}_3$  спостерігається великий і розмитий максимум НВЧ втрат ( $\epsilon'' \sim 400$ ). У сегнетоелектричному твердому розчині  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  цей максимум поглинання НВЧ досягає вже  $\epsilon'' \sim 1000$  (див. рис. 10.2). Навіть тонкий шар такої кераміки (завтовшки 100 мкм) призводить до загасання НВЧ сигналу на 90 дБ (це майже повне поглинання). Саме через великі діелектричні втрати використовувати керамічні сегнетоелектрики у техніці НВЧ можна тільки як абсорбери (рис. 10.1).

Проте в *монодомених* кристалах «жорстких» сегнетоелектриків з ФП типу зміщення (сегнетоелектриків з високою точкою Кюрі) дисперсії  $\epsilon$  за НВЧ немає, і втрати НВЧ у них відносно невеликі. Наприклад, у кристалах  $\text{LiNbO}_3$  і  $\text{LiTaO}_3$  (табл. 10.3) за частоти 10 ГГц величина втрат  $\text{tg } \delta < 10^{-3}$ , якщо діелектрична проникність  $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 40\text{--}50$  (однак ці монокристали мають високу вартість і недостатньо термостабільні, рис. 10.3, крива 3).

Властивості сегнетоелектричних матеріалів (вище від точки Кюрі всі вони параелектрики) наведено в табл. 10.3. Деякі антисегнетоелектрики типу зміщення (наприклад,  $\text{NaNbO}_3$ ) мають високу діелектричну проникність ( $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 100\text{--}150$ ) і малі діелектричні втрати, тому що в них і нижче, і вище від точки Кюрі НВЧ дисперсії  $\epsilon$  не буває. Слід зазначити, що у всіх наведених у табл. 10.3 *сегнетоелектричних* кристалах  $\text{TK}\epsilon > 0$ , що зумовлено, як і в монодомених сегнетоелектриках, підвищенням частоти найбільш низькочастотної фононої моди в міру охолодження кристала. Однак будь-яке «технологічне керування» величиною  $\text{TK}\epsilon$  у цих матеріалах не можливе.

Таблиця 10.3.

Параметри НВЧ сегнетоелектриків і параелектриків за частоти 10 ГГц і температури 300 К

Матеріал	$\epsilon$	$\text{TK}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	Матеріал	$\epsilon$	$\text{TK}\epsilon \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
$\text{LiTaO}_3$	43	300	4	$\text{SrTiO}_3$	300	- 3000	25
$\text{LiNbO}_3, \epsilon_a$	50	200	3	$\text{BaTiO}_3, \epsilon_a$ тетрагональний	1200	300	60
$\text{KTaO}_3$	110	- 600	8				
$\text{NaNbO}_3$	200	1000	20	$\text{BaTiO}_3, \epsilon_c$ тетрагональний	100	100	5

Різку (критичну) температурну залежність  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  у параелектричній фазі зумовлено «м'яким» фономом, частота якого змінюється з підвищенням температури. У табл. 10.4 за температурною залежністю  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  обчислено параметри «м'якої» моди коливачь кристалічних ґраток. Ці дані ви-

значають діелектричні властивості параелектриків у діапазоні НВЧ.

Таблиця 10.4.

Отримані за НВЧ вимірюваннями параметри «м'якої моди»  
для параелектриків:  $\nu = A (T - \theta)^{1/2}$

Матеріал	$\theta$ , К	$C$ , К	$A$ , GHz K <sup>-1/2</sup>	Матеріал	$\theta$ , К	$C$ , К	$A$ , GHz K <sup>-1/2</sup>
TiO <sub>2</sub>	-500	4,2	200	SrTiO <sub>3</sub>	35	8,2	180
CaTiO <sub>3</sub>	-150	4,0	170	CdTiO <sub>3</sub>	50	3,1	85
KTaO <sub>3</sub>	13	5,0	160				

Серед діелектриків з високою проникністю особливе місце займають неполярні кристали з  $\epsilon_{\text{НВЧ}} \sim 100$  і вище. Характерними представниками таких діелектриків є рутил (TiO<sub>2</sub>) і перовскит (CaTiO<sub>3</sub>). Однак  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  цих речовин так сильно залежить від температури ( $\text{TK}\epsilon \ll 0$ ), що для визначення цієї залежності застосовують закон Кюрі – Вейса:  $\epsilon(T) = \epsilon_i + C/(T - \theta)$ , де  $\epsilon_i$  мало залежить від температури, а  $C$  і  $\theta$  – постійні.

Наприклад, у мінералі перовскит (у титанаті кальцію, CaTiO<sub>3</sub>)  $\epsilon_i = 60$ ,  $C = 4 \cdot 10^4$  К і  $\theta = -90$  К, тобто титанат кальцію можна вважати речовиною, близькою до параелектриків. Однак від «м'яких» параелектриків, тобто «віртуальних сегнетоелектриків» типу SrTiO<sub>3</sub> (рис. 10.3, крива б) і звичайних сегнетоелектриків у параелектричній фазі (крива 7) перовскит CaTiO<sub>3</sub> відрізняє та обставина, що характеристична температура  $\theta$  у ньому нижча від 0 К.

Діелектричні втрати в матеріалах НВЧ можуть мати різну природу (рис. 10.5). Впливом електропровідності на втрати в діапазоні НВЧ звичайно можна знехтувати. Навіть напівпровідники – силіцію та арсенід галію (якщо вони не леговані спеціально) – у мікроелектроніці НВЧ використовують як високоефективні діелектричні підкладки. Розсіювання фонів може впливати лише на втрати високоякісних монокристалів (наприклад, сапфіру або кварцу) і внесок у втрати від цих механізмів зазвичай не перевищує  $\text{tg } \delta \sim 10^{-5}$ .

Для застосовуваної в техніці НВЧ високоєфективної кераміки основний внесок у втрати роблять різні мікроструктурні та макроструктурні чинники (рис. 10.6). У кераміці НВЧ підвищеної проникності, що синтезується на основі матеріалів, споріднених із сегнетоелектриками, домінує внесок у втрати **полярної фази**. Її появу може стимулювати дефектна структура (наприклад, грані зерен кераміки).

Варто зазначити, що в «м'яких» параелектриках (типу SrTiO<sub>3</sub>) домішки та дефекти структури зазвичай індукують **полярну фазу** («сегнетоелектричний стан») поблизу дефектів, що супроводжується підвищеними НВЧ втратами. Дефекти структури, наприклад, на межах зерен-кристалітів у кераміці немінучі. Тому нелінійний НВЧ діелектрик, у структурній основі якого має

бути «м'який» параелектрик, завжди має підвищені діелектричні втрати.



Рис 10.5. Основні механізми діелектричних втрат у діелектриках, призначених для діапазону НВЧ

Навпаки, у «жорстких» параелектриках  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CaTiO}_3$  структурні дефекти не стимулюють появи полярної фази поблизу дефектів. Тому саме такі речовини можуть бути основою для вибору базових сполук високочастотних НВЧ діелектриків.

Існує теоретична можливість одержати термостабільні діелектрики високої  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  на основі малоінерційного електрон-фононного механізму поляризації в діелектриках з нестійким електронним спектром – це квазіодновимірні кристали типу ТТФ-NCNQ (див. рис. 10.3, крива 5). Діелектрична фаза з  $\epsilon_{\text{НВЧ}} \sim 2000$  утворюється в них нижче від температури ФП провідник–діелектрик. Завдяки електронній природі поляризації дисперсії  $\epsilon$  у цих речовинах немає аж до частоти 300 ГГц, але в діапазоні НВЧ такі «квазіодновимірні» кристали досліджено недостатньо.

## **10.2. Фізичні механізми, що визначають термостабільність $\epsilon$ у діапазоні надвисоких частот**

Численні експерименти показують, що діелектрична проникність *монофазних* діелектриків (кристалів і полікристалів) здебільшого не термостабільна. У *сумішах* різних діелектриків, використовуючи компоненти з додатним і від'ємним ТК $\epsilon$ , можна домогтися термостабільності  $\epsilon$ . Однак, оскільки суміші є багатофазними діелектриками, в них не буває низьких діелектричних втрат на НВЧ через діелектричні втрати, що виникають на межах різних фаз.

Проте, як впливає з табл. 10.5, термостабільні монофазні НВЧ діелектрики високої проникності існують, і це свідчить про те, що в галузі емпіричних

розробок НВЧ кераміки досягнуто значних успіхів. Температурну залежність  $\epsilon$  деяких високодобротних НВЧ діелектриків показано на рис. 10.4.

Таблиця 10.5.

Порівняння діелектричної проникності та добротності сучасних НВЧ діелектриків з майже нульовим ТК $\epsilon$

Кераміка	$\epsilon$	$k \cdot 1000$	Кераміка	$\epsilon$	$k \cdot 1000$
(Mg, Ca)TiO <sub>3</sub>	20	50	BaO·4TiO <sub>2</sub>	37	30
Ba(Sn, Mg, Ta)O <sub>3</sub>	40	200	BaO·4,5TiO <sub>2</sub>	40	40
Ba(Zr, Zn, Ta)O <sub>3</sub>	30	150	CaTiO <sub>3</sub> ·LaAlO <sub>3</sub>	40	50
(Zr, Sn)O <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	38	50	BaO·Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	90–20	3–7

Примітки. 1. Ln – La, Ge, Nd, Sm, Eu.

2. Наведено нормований параметр добротності  $k = f/\text{tg } \delta$ , де  $f$  – частота, ГГц.

Теоретично пояснити можливість домогтися високої добротності і термостабільності в діелектриках з  $\epsilon > 20$  непросто. Річ у тім, що можливість поєднати в *монофазному* діелектрику зазначені вище властивості не впливає з *традиційних* уявлень про механізми електричної поляризації в кристалах. Водночас пояснення особливостей поляризації емпірично розроблених НВЧ діелектриків, наведених у табл. 10.5, становить інтерес, бо може сприяти подальшому прогресові щодо їх одержання і застосування.

Усі проаналізовані вище принципи можливості одержання НВЧ діелектриків високої діелектричної проникності на основі параселектриків, сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків можна об'єднати терміном «сегнетоелектричні матеріали». Жоден із наведених у табл. 10.5 термостабільних НВЧ діелектриків не підпадає під це визначення: швидше ці матеріали можна визначити як «споріднені» із сегнетоелектричними матеріалами.

Зміну величини  $\epsilon$  і ТК $\epsilon$  у двокомпонентній кераміці BaO – TiO<sub>2</sub> показано на рис. 10.6, а. «Ідеальна» термостабільність (тобто коли ТК $\epsilon$  перетворюється в нуль) відзначається за концентрації близько 75 % TiO<sub>2</sub>. Але за такого поєднання компонентів діелектрик виявляється багатofазним а, отже, має підвищені НВЧ діелектричні втрати. Проте якщо концентрація становить близько 80 % TiO<sub>2</sub>, утворюється однофазний *тетратитанат барію* (BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>), у якому значення ТК $\epsilon$  наближається до нуля, хоча й не досягає його. Як впливає з рис. 10.6, б, не порушуючи монофазності, можна отримати бажаний результат (ТК $\epsilon \approx 0$ ), додаючи до тетратитанату барію оксиду вольфраму або оксиду цинку (рис. 10.6, в). На цьому прикладі можна бачити, як розробляються НВЧ діелектрики. Але в біль-



шості з них  $\epsilon \leq 40$  – за винятком кераміки БЛТ (див. рис. 10.3), де досягається  $\epsilon \approx 100$  за умови  $\text{TK}\epsilon \approx 0$  і малих діелектричних утрат.

Принципову можливість одержати в монофазному матеріалі велике значення  $\epsilon$ , високу термостабільність і низькі діелектричні втрати показано далі на прикладі баріелантановідних тетратитанатів (БЛТ). Ці полікристали вирізняються з багатьох інших НВЧ діелектриків тим, що їх діелектрична проникність  $\epsilon$  у кілька разів вища, ніж інших видів НВЧ кераміки.

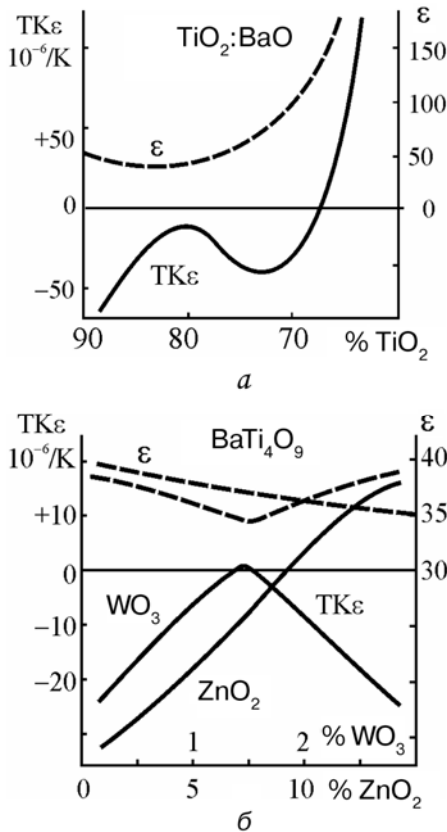


Рис. 10.6. Термостабільний НВЧ діелектрик – тетратитанат барій в бінарній системі оксидів BaO-TiO<sub>2</sub>: а – залежність діелектричної проникності і TKε від концентрації TiO<sub>2</sub>; б – вплив різних лантановідів на TKε барію

Методом діелектричної спектроскопії – за залежністю  $\epsilon^*(\omega, T)$  у широкому спектрі частот – експериментально вивчено різні БЛТ, у яких було виявлено релаксаційну поляризацію з надзвичайно низьким активаційним бар'єром. Установлено, що в БЛТ не реалізується звичайна для перовскитових параелектриків критична температурна залежність частоти «м'якої» ґратчастої моди коливань, що приводить до параелектричної залежності  $\epsilon(T)$ . Навпаки, на температурну залежить  $\epsilon$  БЛТ впливає малоінерційна електронна поляризація, що й дає змогу зі збереженням  $\epsilon \sim 100$  істотно змінювати ТК $\epsilon$  залежно від електронного заповнення високополярних і сильно зв'язаних із кристалічною ґраткою електронних  $4f/5d$ -орбіталей у церієвому ряді рідкісноземельних елементів.

Існування такої поляризації експериментально підтверджується як на радіочастотах (за температур 4–40 К), так і на субміліметрових хвилях (за температур 100–200 К). Передбачається, що рідкісноземельні елементи порушують кореляцію у взаємодії кисневих октаєдрів TiO<sub>6</sub> у вакансійній перовскитоподібній структурі БЛТ, пригнічуючи «м'яку» фононну моду. Установлено також, що виявлена в БЛТ зв'язана електрон-фононна поляризація трохи підвищує діелектричні втрати НВЧ діелектрика в діапазоні сантиметрових хвиль.

Виявлений низькоенергетичний релаксаційний процес пояснює як термостабільність, так і фундаментальні діелектричні втрати досліджених речовин.

Монофазні полікристалічні змішані оксиди БЛТ (BaLn<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>)O<sub>12</sub>, де Ln = La, Pr, Nd, Sm і Eu мають незвичне поєднання властивостей: досить велику  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  (завичай характерну для пара- та сегнетоелектриків) і порівняно невеликі НВЧ втрати (що вказує на малу інерцію основних механізмів поляризації), а також унікальну можливість керування величиною і навіть знаком ТК $\epsilon$  (табл. 10.6). Саме остання особливість БЛТ і забезпечує одержання на їх основі твердих керамічних розчинів з ТК $\epsilon \rightarrow 0$ : оскільки знак ТК $\epsilon$  змінюється між неодимом і самарієм, у регулярному твердому розчині можна комбінувати БЛТ, що мають ТК $\epsilon < 0$  і ТК $\epsilon > 0$  (рис. 10.7).

Таблиця 10.6.

Величини  $\epsilon$  і ТК $\epsilon$  за температури 300 К  
згідно з даними НВЧ вимірювань на частоті 9,4 ГГц

Параметр	Ln						Порівняння	
	<sup>0</sup> La	<sup>1</sup> Ce	<sup>2</sup> Pr	<sup>3</sup> Nd	<sup>5</sup> Sm	<sup>6</sup> Eu	TiO <sub>2</sub>	CaTiO <sub>3</sub>
$\epsilon$	110	90	85	83	80	75	100	150
ТК $\epsilon$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	- 700	- 400	- 250	- 80	+ 60	+ 100	- 900	- 1600

*Примітка.* Цифрою в рідкісноземельних елементах показано заповнення його 4f-оболонки. Для порівняння наведено параметри рутилу і перовскиту.

Природу великих значень  $\epsilon$  і низьких НВЧ діелектричних втрат БЛТ зумовлено високополярними з'єднаннями вершин кисневими октаедрами; ця ж структурна особливість вирізняє і рутил. Важливо відзначити, що в інших модифікаціях  $\text{TiO}_2$  (анатазу та брукіту, у яких октаедри  $\text{TiO}_6$  з'єднані ребрами або гранями) значення  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  у кілька разів менше ніж у рутилі. Баріслантанодні тетратитанати досліджували в широкому частотному інтервалі  $10\text{--}10^{13}$  Гц і в діапазоні температур  $4\text{--}1000$  К, щоб з'ясувати природу їх поляризації, а також фізичну причину, за якої в них можливе керування знаком  $\text{TK}\epsilon$ . У цьому єдина, але важлива перевага БЛТ перед рутилом і перовскитами.

Порівняння оберненої діелектричної проникності основних БЛТ із параелектриками показано на рис. 10.7. Електричні властивості «базової» сполуки La–БЛТ, на перший погляд, близькі до властивостей рутилу, мають подібні за знаком і величиною значення  $\epsilon$  і  $\text{TK}\epsilon$  (див. табл. 10.2). Але, як видно з рис. 10.7, фізична природа від'ємного  $\text{TK}\epsilon$  у рутилі й La–БЛТ «фундаментально» розрізняються: для БЛТ характерний мінімум  $1/\epsilon$ , що свідчить про релаксаційну поляризацію. У той час як рутил являє собою «жорсткий» параелектрик із залежністю  $\epsilon(T)$ , що підлягає закону Кюри – Вейса, для La–БЛТ виконується закон Кюри:  $\epsilon(T) = \epsilon_i + K/T$ . Зміна електронного заповнення орбіталей в БЛТ істотно впливає на процес низькоенергетичної електронної релаксації, завдяки якій вплив гратчастої «м'якої моди» (що зумовлює принципову нетермостабільність рутилу і перовскитів) у БЛТ вдасться знизити, уводячи між кисневими октаедрами рідкісноземельних елементів іони з «в'язкою» електронною 4f-оболонкою, що пригнічує у БЛТ далекодіючу взаємодію октаедрів (від цієї взаємодії залежить прояв «м'якої моди»), але не знижує при цьому високої поляризованості з'єднаних вершинами октаедрів.

Температурні аномалії  $\epsilon$  у БЛТ супроводжуються максимумами діелектричних втрат (рис. 10.8 і 10.9), що типово для релаксаційної поляризації. У ряді рідкісноземельних елементів: La – Pr – Cd – Sm максимуми  $\epsilon$  і  $\text{tg}\delta$ , по-перше, різко зменшуються за величиною, а, по-друге, зміщуються в область ще нижчих температур (рис. 10.9). Із підвищенням частоти, як це і має бути для релаксаційних процесів, максимуми діелектричного поглинання зміщуються в область вищих частот. Низька енергія активації ( $\sim 0,01$  eВ) приводить до того, що вище температури  $100$  К максимуми втрат можна спостерігати тільки в міліметровому діапазоні хвиль (рис. 10.10).

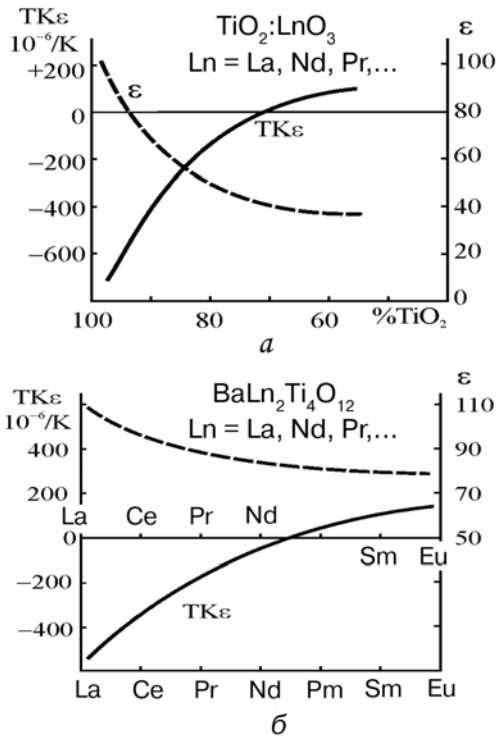


Рис. 10.7. Термостабільний НВЧ діелектрик – БЛТ у потрійній системі оксидів  $BaO - TiO_2 - Ln_2O_3$ : а – залежність діелектричної проникності і  $TK\epsilon$  від концентрації  $TiO_2$  у системі  $TiO_2 - Ln_2O_3$ ; б – вплив різних лантановідів на величину і знак  $TK\epsilon$  у БЛТ

Технічні застосування БЛТ можливі тому, що низькоенергетична електронна релаксація не може робити великого внеску в діелектричні втрати в діапазоні частот 0,3–10 ГГц. Однак за більших частот на міліметрових хвилях  $\tan \delta$  у БЛТ істотно підвищується зі збільшенням частоти: тут «фундаментальні» механізми, що зумовлюють загасання фононних мод, поєднуються з високочастотним релаксаційним процесом. От чому діелектричний спектр БЛТ за нормальних температурних умов характеризується мінімумом втрат у діапазоні частот 0,3–3 ГГц (рис. 10.10). З отриманих експериментальних даних випливає, що в неодимових БЛТ «фундаментальні» діелектричні втрати нижчі, ніж в інших досліджених сполуках, що й дає змогу рекомендувати Nd-БЛТ для одержання більш високочастотних НВЧ діелектриків у твердих розчинах із Sm- і Eu-БЛТ.

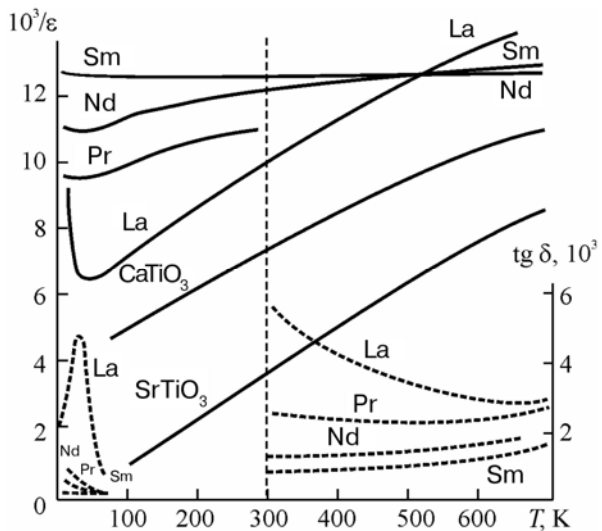


Рис. 10.8. Порівняння температурних залежностей  $1/\varepsilon$  і  $\text{tg } \delta$  (штрихові криві) БЛТ (La, Pr, Nd, Sm) і параелектриків  $\text{CaTiO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$ ; нижче 300 К – частота 1 МГц, вище 300 К – частота 10 ГГц

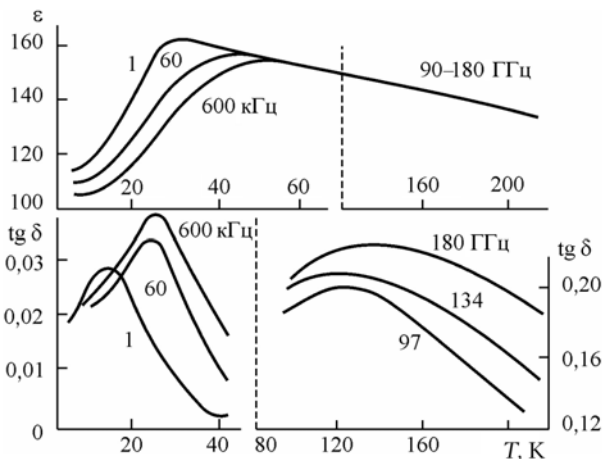


Рис. 10.9. Низькоенергетичний релаксаційний процес у La-БЛТ: за частот 1–600 кГц аномалії  $\varepsilon$  і  $\text{tg } \delta$  видно в температурному інтервалі 4–60 К за частот 90–180 ГГц

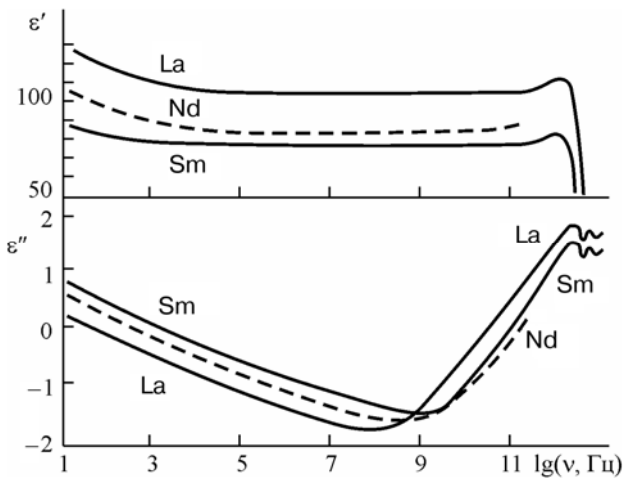


Рис. 10.10. Частотна залежність  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  ВЛТ за температури 300 К

Таким чином, на підставі досліджень діапазонів НВЧ діелектриків високої діелектричної проникності зроблено деякі припущення про те, у яких оксидних сполуках доцільний пошук перспективних НВЧ матеріалів. Фізична модель поляризації пояснює особливості властивостей БЛТ, у яких виявлено інтенсивні релаксаційні процеси з великим діелектричним внеском і дуже низькою енергією активації.

За використовуваних на практиці за температур 200–400 К релаксаційна частота електронних у БЛТ процесів значно перевищує НВЧ, тому «релаксаційний внесок до  $\epsilon$ » забезпечує разом з гратчастим діелектричним внеском температурну стабільність сумарної діелектричної проникності. Механізм аномально високої і термостабільної  $\epsilon_{\text{НВЧ}}$  у БЛТ полягає в тому, що «м'яка» гратчаста мода (що зазвичай зумовлює у рутилі й перовскиті до нетермостабільності) «подавлена» рідкісноземельними іонами, що порушують далекодіючий кореляційний зв'язок з'єднаних вершинами кисневих октаедрів  $\text{TiO}_6$ . Причина істотного підвищення діелектричних втрат у БЛТ у сантиметровому і міліметровому діапазонах НВЧ – фундаментальна особливість НВЧ гратчастих коливань, зв'язаних у БЛТ із низькоенергетичним релаксаційним процесом. Однак ця особливість БЛТ не є великим недоліком для їх використання на дециметрових хвилях.

## Список літератури

### ОСНОВНИЙ

1. *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1970.
2. *Блинц Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки: Пер. с англ. – М.: Мир, 1975.
3. *Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев.* – М. – Л.: Энергия, 1965.
4. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики: Пер. с англ. – М.: Наука, 1970.
6. *Браун В.* Диэлектрики: Пер. с нем. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
7. *Бурсиан Э. В.* Нелинейный кристалл – титанат бария. – М.: Наука, 1974.
8. *Ван-Флек Л.* Теоретическое и прикладное материаловедение: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1975.
9. *Венецьев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* Сегнето- и анти-сегнетоэлектрики семейства титаната бария. – М.: Химия, 1985.
10. *Вершинин Ю. Н.* Электрический пробой твердых диэлектриков. – Новосибирск: Наука, 1968.
11. *Воробьев А. А., Воробьев Г. А.* Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков. – М.: Высш. шк., 1966.
12. *Воронов С. А., Переверзева Л. П., Поплаво Ю. М.* Фізичне матеріалознавство. Ч.1. Перспективні напрямки матеріалознавства. – К. – 2004. – 190 с.
13. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков. – М.: Высш. шк., 1971.
14. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977.
15. *Желудев И. С.* Физика кристаллических диэлектриков. – М.: Наука, 1968.
16. *Желудев И. С.* Основы сегнетоэлектричества. – М.: Атомиздат, 1973.
17. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. – М.: Наука, 1978.
18. *Койков С. Н.* Физика диэлектриков: Консп. лекций. – Л.: Ленингр. политехн. ин-т, 1974.
19. *Кэди У.* Пьезоэлектричество и его практическое применение: Пер. с англ. – М.: Изд-во ин. лит., 1949.
20. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.
21. *Лавриненко В. В., Карташев И. А, Вишневский В. С.* Пьезоэлектрические двигатели. – М.: Энергия, 1980.

22. *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973.
23. *Луццейкин Г. А.* Полимерные электреты. – М.: Химия, 1984.
24. *Мотт Н.* Переходы металл – изолятор: Пер. с англ. – М.: Наука, 1979.
25. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 1.
26. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967.
27. *Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б.* Пироэлектрические преобразователи. – М.: Сов. радио, 1979.
28. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков: Пер. с англ. – М.: Энергия, 1976.
29. *Поплавко Ю. М.* Физика диэлектриков. – К.: Вища шк., 1980.
30. *Поплавко Ю. М., Якименко Ю. И.* Физические основы пьезоэлектричества: Учеб. пособие. – 2-е изд. – К. – 1997. – 100 с.
31. *Рез И. С., Поплавко Ю. М.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. – М.: Радио и связь, 1989.
32. *Ротенберг Б. А.* Керамические конденсаторные диэлектрики. – СПб.: Тип. ОАО НИИ «Гириконд», 2000.
33. *Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. – М.: Наука. 1975.
34. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. Область слабых полей. – М.: Гостехтеориздат, 1949.
35. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. Область сильных полей. – М.: Госфизматиздат, 1958.
36. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969.
37. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. – М.: Наука, 1982.
38. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др.* – Л.: Наука, 1971.
39. *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука. 1995.
40. *Тареев Б. М.* Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергия, 1973.
41. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. – М.: Атомиздат, 1972.
42. *Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н.* Новые пьезо-керамические материалы. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983.
43. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
44. *Франц В.* Пробой диэлектриков: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
45. *Фридкин В. Н.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. – М.: Наука, 1976.
46. *Хиппель А.* Диэлектрики и волны: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960.



### Додаткова

47. Воронов С. А., Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П. Искусственный пирозффект в кварце и перспективы его применения в пиросенсорах // *Електроніка і зв'язок*. – 2001. – № 11.
48. Поплавко Ю. М., Якименко Ю. И. СВЧ свойства тонких параэлектрических и сегнетоэлектрических пленок // *Электроника и связь*. – К. – 2000. – № 8. – С. 342–346.
49. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П. Термопъезоэлектричество в нецентросимметричных кристаллах // *ФТТ*. – 1992. – № 34. – С. 281–287.
50. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П. Пирозлектричество в частично зажатых пьезоэлектриках // *Письма в ЖЭТФ*. – 1991. – № 17–18. – С. 84–87.
51. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П. Искусственное пирозлектричество в арсениде галлия // *ЖТФ*. – 1992. – № 62. – С. 93–97.
52. Poplavko Y. M., Ichenko M. E. and Pereverzeva L. P. Pyroelectric response of piezoelectrics. *Ferroelectrics (USA)*. – 1992. – No 134. – P. 207–212.
53. Pereverzeva L. P., Poplavko Y. M. et al. Pyroelectricity in non-central crystals. *Acta Physica Polonica A*. – 1993. – 84. – No 2. – P. 287–291.
54. Poplavko Y. M., Pereverzeva L. P. Pyroelectricity of partially clamped piezoelectrics. *Ferroelectrics (USA)*. – 1992. – No 130. – P. 361–366.
55. Poplavko Y. M., Pereverzeva L. P., N.-I. Cho. Feasibility of microelectronic quartz temperature and pressure sensors. *Japan J. Appl. Phys.* – Vol.37. – 1998. – P. 4041–4048.
56. Poplavko Y. M., N.-I. Cho. Clamping influence on ferroelectric integrated film microwave properties. *Semiconductor Science and Technology*. – Vol.14. – 1999. – P. 961–966.
57. Poplavko Y. M., Molchanov V. I., Borisov V. N. Microwave dielectric relaxation in barium lanthanide tetratitanates (BLT). *Ferroelectrics (USA)*. – 1994. – No 156. – P. 351–356.
58. Poplavko Y. M., Yakimenko Y. I. Microwave properties of integrated film in comparison with bulk ferroelectric and paraelectric. *ISIF. Abstarcts, Aachen*. – 2000. – P. 184.
59. Voronov A., Pereverzeva L. P., Poplavko Y. M. Dielectric properties of relaxors as pyroelectric and piezoelectric materials // *Электроника и связь*. – 2005. – № 25. – С. 12–20.

60. *Voronov S. A., Poplavko Y. M., Pereverzeva L. P.* High rank electric polar moments and piezoelectricity. Book of Abstracts of 7<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on ferroelectricity. – St. Petersburg, 2002. – P. 140.
61. *Voronov S. A. Pereverzeva L. P., Poplavko Y. M., et. al.* The efficiency of thermal-to-electric energy conversion in pyroelectric materials // Electronics and Communications, Kiev, 2002. – No 16. – P. 29–33.

## Зміст

Передмова.....	3
Вступ .....	6
1.Визначальні особливості діелектриків.....	9
2. Електричні, механічні, теплові й оптичні ефекти....	22
2.1. Симетрія кристалів та їхніх фізичних властивостей.....	22
2.2. Елементи й операції симетрії .....	25
2.3. Класифікація кристалів за симетрією структури.....	30
2.4. Граничні групи симетрії .....	38
2.5. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами. Принцип Кюрі ..	42
2.6. Кристалографічна та кристалофізична установки кристала. Індекси Міллера .....	46
2.7. Класифікація електротепломеханічних ефектів у діелектриках .....	51
2.7.1. Електричний вплив на активні діелектрики .....	53
2.7.2. Механічний і тепловий впливи на активні діелектрики ...	57
2.8. Оптичні ефекти в активних діелектриках .....	61
2.8.1. Оптичні ефекти, зумовлені природною анізотропією діелектрика.....	61
2.8.2. Вплив зовнішніх полів на оптичні властивості діелектриків.....	64
2.8.3. Оптичні ефекти, що залежать від інтенсивності світла ....	66
3. Фізичні основи поляризації діелектриків .....	69
3.1. Вектори електричного поля, індукції та поляризованості.....	69
3.2. Тензор діелектричної проникності .....	73
3.3. Механізми електричної поляризації.....	76

3.4. Особливості поляризації іонних кристалів .....	80
3.5. Взаємодія кристалів з електромагнітними хвилями.....	98
4. Механізми електроперенесення заряду.....	103
4.1. Основні особливості електропровідності діелектриків .....	103
4.2. Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду .....	109
5. Діелектричні втрати та електричний пробій .....	116
5.1. Тангенс кута діелектричних втрат .....	116
5.2. Класифікація мікроскопічних механізмів втрат .....	118
5.2.1. Діелектричні втрати на електропровідність .....	119
5.2.2. Діелектричні втрати в разі теплової поляризації.....	120
5.2.3. Діелектричні втрати в разі пружної поляризації .....	122
5.3. Діелектрична спектроскопія.....	126
5.4. Електрична міцність діелектриків .....	129
5.5. Електродеградація (старіння) діелектриків.....	134
5.5.1. Електричне старіння неорганічних діелектриків .....	136
5.5.2. Електричне старіння полімерів.....	138
6. Фазові переходи в діелектриках.....	142
6.1. Фазові переходи першого і другого роду.....	143
6.2. Фізичний зміст параметра порядку.....	148
6.3. Сегнетоелектричні й антисегнетоелектричні фазові переходи.....	151
6.4. Сегнетоеластичні фазові переходи .....	161
6.5. Критична зміна провідності в околі фазових переходів .....	164
6.5.1. Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик – метал».....	166
6.5.2. Діелектрики з нестійким електронним спектром .....	171
6.5.3. Діелектрики з надпровідним фазовим переходом.....	177

6.5.4. Фазові переходи зі стрибком іонної провідності.....	179
6.5.5. Позисторний ефект у сегнетонапівпровідниках.....	181
7. П'єзоелектричний ефект та електрострикція.....	184
7.1. Основні визначення.....	184
7.2. Механічні властивості кристалів і текстур.....	189
7.2.1. Тензори механічних напружень.....	189
7.2.2. Тензор механічних деформацій.....	193
7.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість.....	195
7.2.4. Пружні хвилі в кристалах і текстурах.....	198
7.3. Прямий п'єзоелектричний ефект.....	201
7.4. Обернений п'єзоелектричний ефект.....	208
7.5. Електрострикція і електроіндукований п'єзо ефект.....	214
7.6. Різні механізми електромеханічного зв'язку.....	218
7.7. П'єзоелектрики різного призначення.....	224
7.7.1. П'єзоматеріали, у яких використовується прямий п'єзо ефект.....	226
7.7.2. П'єзоматеріали, у яких використовується обернений п'єзо ефект.....	227
7.7.3. П'єзоелектричні матеріали, використовувані в режимі резонансу.....	228
7.8. П'єзоелектричні перетворювачі енергії.....	231
7.9. П'єзоелектричні перетворювачі електричних сигналів.....	237
7.10. Електрокерований п'єзо ефект і актюатори.....	244
8. Піроелектрики та електрети.....	252
8.1. Визначення піроелектричного ефекту.....	254
8.1.1. Модель піроелектричного ефекту.....	255
8.1.2. Термодинамічний опис піро ефекту.....	257

8.1.3. Піроелектричні перетворювачі енергії.....	264
8.2. Піроелектричні сенсорні елементи та матеріали.....	266
8.2.1. Чутливість піроелектричного елемента .....	269
8.2.2. Параметри якості піроелектричних матеріалів.....	270
8.2.3. Теплові сенсори інфрачервоного випромінювання.....	277
8.2.4. Піроелектричні перетворювачі інфрачервоного зображення (тепловізори) .....	279
8.3. Фізична природа власної полярності кристалів.....	282
8.3.1. Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей у нецентросиметричних кристалах.....	282
8.3.2. Природа спонтанної поляризації – власної полярності кристалів.....	286
8.4. Штучний піроефект – термоп'єзоелектрика .....	290
8.4.1. Модельний опис термоп'єзоелектрики .....	290
8.4.2. Термодинамічний опис термоп'єзоелектрики .....	298
8.5. Штучна піроелектрика в арсеніді галію .....	305
8.6. Фізичні властивості та принципи технічного застосування електретів.....	312
8.6.1. Залишкова поляризація.....	312
8.6.2. Термоелектрети .....	313
8.6.3. Фотоелектрети .....	314
8.6.4. Електроелектрети .....	315
8.6.5. Радіоелектрети.....	316
8.6.6. Деякі технічні застосування електретів .....	317
9. Сегнетоелектрики.....	320
9.1. Фізичні основи сегнетоелектриків.....	322

9.2. Термодинамічна теорія сегнетоелектричних фазових переходів першого роду .....	335
9.3. Застосування сегнетоелектриків в електроніці .....	342
9.3.1. Конденсаторні матеріали .....	342
9.3.2. Компоненти на основі сегнетоелектриків напівпровідників .....	344
9.3.3. Пристрої, побудовані на ефекті перемикання поляризації .....	345
9.3.4. Гібридні структури, що використовують ефект сегнетоелектричного перемикання .....	346
9.4. Застосування нелінійних властивостей сегнетоелектриків .....	349
9.4.1. Механізми діелектричної нелінійності .....	350
9.4.2. Нелінійність сегнетоелектриків .....	351
9.4.3. Нелінійність параелектриків .....	353
9.5. Застосування сегнетоелектричних плівок .....	355
9.5.1. Технологія одержання сегнетоелектричних плівок .....	357
9.5.2. Сегнетоелектричні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ .....	358
9.5.3. Параелектричні плівки для керованих пристроїв НВЧ .....	359
9.5.4. Піроелектричні плівки для теплових сенсорів .....	363
10. Надвисокочастотні діелектрики .....	366
10.1. Фізичні механізми, що визначають діелектричні властивості кристалів на надвисоких частотах .....	368
10.2. Фізичні механізми, що визначають термостабільність $\epsilon$ у діапазоні надвисоких частот .....	374
Список літератури .....	382

Навчальне видання

**Поплавко Юрій Михайлович**  
**Переверзєва Лариса Петрівна**  
**Воронов Сергій Олександрович**  
**Якименко Юрій Іванович**

# **Фізичне матеріалознавство**

Частина 2

## **Діелектрики**

Навчальний посібник

Редактор-коректор *Р. М. Шульженко*  
Комп'ютерна верстка *Т. Є. Клименко, С. Ю. Малодід*

Темплан 2007 р., поз. 1-2-008

Підп. до друку 02.08.2007. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір офс. Гарнітура Times.

Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. 22,79. Обл.-вид. арк. 37,89. Зам. № . Наклад 300 пр.

---

НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка»  
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.  
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15  
тел./факс (044) 241-68-78